COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 JUILLET 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. GEORGES CHAUDRON signale à l'Académie la présence de M. le professeur NIL RATAN DHAR, Président de l'Académie des Sciences d'Allahabad. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de diverses hormones thyroïdiennes et de l'acide 3:5:3'-triiodothyroacétique sur la fixation des iodures par le corps thyroïde.* Note de MM. ROBERT COURRIER, JEAN ROCHE, Mme ODETTE MICHEL, M. RAYMOND MICHEL et Mme R. M. ANDRÉE COLONGE.

L'administration au Rat de L-thyroxine (ou T_4), et celle de L-3:5:3'-triiodothyronine (ou 3:5:3'-T_3), provoquent la mise au repos du corps thyroïde : la fixation des iodures par la glande est alors fortement réduite, sans doute en raison de la diminution de la sécrétion hypophysaire de thyréostimuline. Nous avons étendu nos recherches antérieures dans ce domaine (1) à deux hormones thyroïdiennes nouvelles (2) : la L-3:3':5'-triiodothyronine (ou 3:3':5'-T_3), la L-3:3':diiodothyronine (ou 3:3'-T_2), et à l'acide 3:5:3'-triiodothyroacétique (ou TRIac).

Les activités antigoitrigènes et métaboliques relatives des quatre hormones sont respectivement de 1 pour T_4, de 5 à 7 pour 3:5:3'-T_3, de 0,05 pour

3:3′:5′-T_3 et de 0,5 à 0,7 pour 3:3′-T_2 ([3]). Il y avait lieu de rechercher si ces hormones présentent les mêmes différences quantitatives pour ce qui est de l'inhibition de la fixation des iodures par le corps thyroïde. Nous avons, en outre, étudié l'action sur cette fixation de l'acide 3:5:3′-triiodothyroacétique, dérivé métabolique de la 3:5:3′-triiodothyronine, dont l'injection au Rat provoque une augmentation immédiate des échanges respiratoires ([4]), ce qui lui a fait attribuer hypothétiquement le rôle de « forme active » de l'hormone.

Des lots de sept rats (♂ de 175 à 225 g), placés à 26° (± 1°) et soumis à un régime alimentaire pauvre en iode, ont reçu quotidiennement pendant 7 jours, en injection intrapéritonéale, 10 μg d'iodure de sodium non marqué (témoin), de L-thyroxine, de L-3:5:3′-triiodothyronine, L-3:3′:5′-triiodothyronine, de L-3:3′-diiodothyronine ou d'acide 3:5:3′-triiodothyroacétique. On leur a ensuite administré, 24h après la dernière injection, une dose traceuse de ^{131}I(Na 0,05 μc), afin de pouvoir étudier la fixation de ^{131}I par leur corps thyroïde. Les animaux ont été sacrifiés 2h ou 24h après l'administration de ^{131}INa et l'on a mesuré, au compteur à scintillation (cristal creux), la radioactivité de la glande mise en suspension dans 1 ml d'eau distillée. Les résultats obtenus (moyennes des valeurs individuelles) ont été rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Fixation de l'iode radioactif (^{131}INa *injecté à dose traceuse à la fin du traitement de 7 jours*) *par le corps thyroïde du Rat, après administration de* INa, *des hormones thyroïdiennes et de l'acide* 3:5:3′*-triiodothyroacétique.*

Nature et quantité du produit étudié (dose quotidienne injectée pendant 7 jours).	% de ^{131}I injecté à la fin de l'essai, fixé par le corps thyroïde en	
	2 h.	24 h.
Iodure de sodium, ^{127}INa (10 μg)	4,40	19,3
L-thyroxine (10 μg)	0,95	11,9
L-3:5:3′-triiodothyronine (10 μg)	0,59	6,6
L-3:3′5′-triiodothyronine (10 μg)	0,87	8,2
L-3:3′-diiodothyronine (10 μg)	0,62	7,0
Acide 3:5:3′-triiodothyroacétique (10 μg)	1,40	26,9

L'injection de chacune des iodothyronines étudiées provoque une diminution de la fixation thyroïdienne des iodures marqués. Ce phénomène est plus intense avec les deux hormones triiodées et avec leur homologue diiodé qu'avec la thyroxine. Les quatre produits de la sécrétion thyroïdienne jouent donc un rôle physiologique dans la régulation de la concentration des iodures par la glande. Il est remarquable que la L-3:3′:5′-triiodothyronine, pratiquement inactive comme antigoitrigène et sur la métamorphose des Batraciens ([3]), se montre, dans nos essais, presque aussi efficace que son isomère 3:5:3′-triiodé.

L'acide 3:5:3′-triiodothyroacétique n'a présenté qu'une action faible et fugace. Comme ce fait pouvait tenir à la plus grande diffusibilité de ce corps, nous avons étudié la fixation des iodures marqués par la glande au cours

des 4 h qui suivent l'injection de ^{131}INa (0,05 μc) faite une heure après administration d'une ou de plusieurs doses de TRIac dans une même journée. On trouvera dans le tableau II les résultats de nos expériences (moyennes des valeurs individuelles établies sur 7 animaux).

TABLEAU II.

*Fixation de l'iode radioactif (^{131}I injecté à dose traceuse) par le corps thyroïde du Rat, après administration d'*INa *ou d'acide* 3 : 5 : 3′*-triiodothyroacétique dans des conditions diverses.*

Produit administré.	Modalité d'administration du produit étudié.	% de ^{131}I injecté à la fin de l'essai, fixé par le corps thyroïde en 1 h.	2 h.	4 h.
Iodure de sodium (^{127}I Na).....	1 injection de 10 μg	5,30	7,95	16,7
Acide 3 : 5 : 3′-triiodothyroacétique...	id.	6,60	7,20	16,8
Iodure de sodium (^{127}I Na).....	2 injections de 5 μg en 24 h	–	11,6	–
Acide 3 : 5 : 3′-triiodothyroacétique...	id.	–	12,6	–
Iodure de sodium (^{127}I Na).....	2 injections de 5 μg par jour pendant 3 jours	–	3,3	–
Acide 3 : 5 : 3′-triiodothyroacétique...	id.	–	5,7	–

Dans les diverses conditions adoptées, l'acide 3 : 5 : 3′-triiodothyroacétique n'exerce pas d'action notable sur la fixation des iodures par le corps thyroïde. Celle-ci peut même, dans certains cas (valeurs figurant aux dernières lignes des tableaux I et II), être sensiblement plus forte après l'administration de ce corps qu'après celle de petites quantités d'iodure de sodium, sans doute en raison de l'effet inhibiteur propre à l'élévation du taux sanguin des ions I^-.

La diversité d'action de l'acide 3 : 5 : 3′-triiodothyroacétique et de son précurseur, la L-3 : 5 : 3′-triiodothyronine, est donc manifeste. Elle permet d'envisager que, si l'hormone exerce ses propriétés métaboliques par l'intermédiaire de son dérivé acétique, il n'en est pas ainsi de son action hypophysaire, sous la dépendance de laquelle se trouve la pénétration des iodures dans le corps thyroïde.

Conclusions. — L'administration au Rat de l'une des quatre iodothyronines, constituant la sécrétion hormonale du corps thyroïde, inhibe la concentration des iodures sanguins par cet organe. La L-thyroxine est à cet égard moins efficace que les deux L-triiodothyronines isomères (3 : 5 : 3′-T_3 et 3 : 3′ : 5′T_3) et que la L-3 : 3′-diiodothyronine. L'acide 3 : 5 : 3′-triiodothyroacétique n'exerce sur le même phénomène qu'un effet fugace et minime.

Or, la L-3 : 3′ : 5′-triiodothyronine est à peu près dépourvue des autres

activités thyroïdiennes ([3]), et l'acide 3 : 5 : 3′-triiodothyroacétique est métaboliquement efficace sans temps de latence ([4]). Il en découle que les diverses activités biologiques des hormones thyroïdiennes et de leur dérivé ne relèvent pas d'un mécanisme unique, et qu'elles s'exercent avec une certaine spécificité au niveau des divers récepteurs. Ceux-ci apparaissent comme présentant chacun une sensibilité propre vis-à-vis des quatre hormones et du dérivé acétique.

([1]) R. Courrier, J. Roche, O. Michel, R. Michel et R. A. Colonge, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **37**, 1955, p. 439.

([2]) J. Roche, R. Michel, W. Wolf et O. Nunez, *Biochim. Biophys. Act.*, **19**, 1956, p. 308.

([3]) J. Roche, R. Michel, R. Truchot, W. Wolf et O. Michel, *Biochim. Biophys. Act.*, **20**, 1956, p. 337.

([4]) O. Thibault et R. Pitt-Rivers, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 668.

CYTOLOGIE. — *Sur quelques dispositions inframicroscopiques de l'endothélium des capillaires pulmonaires chez les Mammifères.* Note de MM. **Albert Policard, André Collet** et M^lle^ **Simone Prégermain** ([1]).

Par microscopie électronique de haute résolution, dans les capillaires pulmonaires du Rat, on peut observer la disposition précise des zones de contact entre cellules endothéliales et la présence de vacuoles inframicroscopiques dont les divers aspects sont décrits et la signification discutée.

Dans une Note récente ([2]) sur la structure inframicroscopique de l'endothélium des capillaires pulmonaires chez le Rat, nous avions signalé son extrême minceur en certains points, pouvant faire penser à son absence, et la présence, dans le cytoplasma cellulaire, de vacuoles claires de 500 Å environ de diamètre, la rupture de ces vacuoles pouvant conduire à la formation de trous dans l'endothélium. Grâce à l'utilisation d'un microscope électronique de plus haut pouvoir de résolution et d'une technique de fixation plus perfectionnée, nous avons pu préciser certains points de ces dispositions inframicroscopiques de l'endothélium pulmonaire.

1. Nous avons pu ainsi constater la constance du revêtement endothélial dans les poumons normaux du Rat. Ce revêtement est formé de la partie du corps cellulaire renfermant le noyau et de prolongements en voiles extrêmement minces étendus sur la basale des capillaires et formant le classique « vernis endothélial ». Ce film endothélial peut, en certains points, ne pas avoir une épaisseur supérieure à 200 Å environ; peut-être peut-il même, dans des conditions pathologiques, disparaître complètement. En d'autres points, le film endothélial apparaît plus épais, en fonction de la rétraction générale du capillaire.

Dans le cytoplasma endothélial, on peut constater les éléments habituels du réticulum endoplasmique de Porter-Palade et de fines et rares mitochondries, offrant les dispositions inframicroscopiques habituelles.

Nous n'avons pas constaté au niveau de l'endothélium pulmonaire les microvillosités signalées dans certains endothéliums lymphatiques ([3]). Par ailleurs, aucune disposition n'a été vue qui puisse se rattacher à la présence, à la surface de l'endothélium, d'une couche adsorbée de protéines telle qu'elle a été postulée par certains auteurs ([4]).

2. Le film endothélial est toujours limité, sur sa face sanguine comme sur sa face basale, par une ligne dense et osmiophile à la limite de la visibilité (50 Å environ). Il semble permis de la considérer comme représentant cette « peau plasmatique » possédée par tout cytoplasma et résultant de la condensation physique, à sa surface, de molécules protéinolipidiques plus ou moins orientées.

3. Les cellules qui constituent l'endothélium sont indépendantes, non fusionnées à leur périphérie mais en contact mutuel à ce niveau. Ce contact cependant n'a pas la simplicité d'une simple juxtaposition. Le plus souvent, il y a superposition du cytoplasma d'une cellule sur celui de l'autre. Le voile d'une cellule monte sur le voile de l'autre. Il y a chevauchement. La zone de contact entre cellules n'est que rarement perpendiculaire à la membrane basale, mais oblique et quelquefois même tangentielle par rapport à cette basale.

Cette disposition peut avoir de l'intérêt en ce qui concerne, d'une part, les mécanismes encore si obscurs du processus de la diapédèse des leucocytes à travers l'endothélium, et, d'autre part, le rôle possible des zones d'accollement intercellulaires dans le passage de substances à travers l'endothélium. On a en effet attribué ([5]) à cette zone de contact intercellulaire et au ciment qu'on supposait s'y trouver, un rôle important dans les processus de perméabilité. Ce serait ce ciment qui commanderait les échanges à travers la membrane endothéliale. Sans infirmer d'une façon absolue cette conception, les faits constatés ici permettent de considérer les choses comme beaucoup plus complexes.

4. Dans le cytoplasma endothélial se voient des vacuoles, inframicroscopiques le plus souvent (500 Å), mais pouvant quelquefois atteindre presque la limite de la visibilité au microscope optique.

Ces vacuoles ne sont certainement pas des artefacts de fixation. D'une part, on les constate dans des cellules parfaitement fixées où les vésicules et tubules du réticulum endoplasmique sont nettement visibles. D'autre part, dans des poumons en état de réaction inflammatoire et fixés de la même façon, ces vacuoles apparaissent plus nombreuses. Ainsi les vacuoles seraient de nature peut-être pathologique, mais non technique.

Par leur taille, leur aspect général et leur quantité réduite, ces vacuoles

diffèrent des vésicules décrites par Palade (6) dans divers capillaires et faisant partie du réticulum endoplasmique. Il se peut du reste que les vacuoles décrites ici aient pour origine les vésicules de ce réticulum endoplasmique.

Ces vacuoles ont un contenu homogène et clair, peu dense aux électrons. Elles sont généralement limitées par une membrane d'une extrême minceur, de l'ordre d'une cinquantaine d'angströms.

Elles paraissent capables de deux évolutions distinctes.

Elles semblent pouvoir s'ouvrir à l'extérieur et déverser leur contenu dans le milieu sanguin. Dans le film endothélial, il reste une cavité qui a pu être considérée comme une perforation du film et l'origine d'un aspect « fenétré » de l'endothélium. En réalité, avec un pouvoir de résolution suffisant, on peut vérifier l'existence d'une mince couche de cytoplasma entre la cavité et la basale. Il ne paraît donc pas exister de perforation réelle dans l'endothélium.

Les vacuoles intracytoplasmiques peuvent montrer un autre type d'évolution assez singulier. Sans éclater, la vacuole paraît pouvoir être exportée en masse dans le milieu sanguin. Elle y apparaît comme une fine sphère limitée par une membrane et flottant dans le plasma. On a l'impression, mais dans un ordre de grandeurs différent, de ces « vésicules sarcodiques » qu'émettent certains épithéliums et dont la signification, normale ou artificielle, reste encore à préciser.

Dans un poumon normal, les vacuoles endothéliales sont assez rares; par contre, dans des poumons avec légère réaction inflammatoire, elles peuvent être plus nombreuses.

Leur contenu est toujours homogène et clair; sa nature est totalement inconnue. Leur signification demeure obscure. On a évidemment tendance à les rapprocher de ces « vacuoles contractiles » décrites, en dehors des Protozoaires, dans certaines cellules sanguines de Mammifères (7). Il faut cependant ne pas oublier la différence d'ordre de grandeur entre ces deux types de formations, les unes perceptibles au microscope optique, les autres seulement au microscope électronique.

Il faut, en terminant cet exposé, souligner que les faits ici décrits concernent exclusivement l'endothélium pulmonaire. Il n'est pas exclu en effet que les endothéliums capillaires varient quelque peu d'un organe à l'autre en ce qui concerne leur structure inframicroscopique comme ils diffèrent souvent par leurs propriétés (perméabilité, résistance à l'anoxie, etc. (8).

(1) Avec l'assistance technique de Christiane Reuet et Claudine Desfosset.

(2) A. Policard, A. Collet et L. Giltaire-Ralyte, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 843.

(3) C. Oberling, A. Gautier et W. Bernhardt, *Presse méd.*, 59, 1951, p. 968.

(4) B. W. Zweifach, *Ann. New York Acad. Sc.*, 61, 1955, p. 670.
(5) R. Chambers et B. W. Zweifach, *Physiol. Rev.*, 27, 1947, p. 436.
(6) G. E. Palade, *J. appl. Phys.*, 24, 1953, p. 1424.
(7) M. Bessis et M. Locquin, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 483.
(8) C. K. Drinker, *Pulmonary edema and inflammation*, Harvard University Press, 1950.

M. **Pierre Tardi** rend compte à l'Académie des conditions dans lesquelles a eu lieu l'inauguration d'un monument élevé à Pello, en commémoration de la mesure d'un arc de méridien effectuée en Laponie en 1736-1737 par une expédition organisée à l'époque par l'Académie Royale des Sciences de Paris.

Dans sa séance du 11 juin 1956 l'Académie avait désigné pour la représenter à cette cérémonie l'Ingénieur en chef géographe, Loïc Cahierre, adjoint au Directeur général de l'Institut Géographique national.

La cérémonie a eu lieu le 23 juin 1956 en présence de Son Excellence l'Ambassadeur de France en Finlande et de différentes autorités finlandaises. Plusieurs allocutions ont été prononcées, en particulier par M. Cahierre au nom de l'Académie.

Il est rappelé ici que l'Académie des Sciences avait délégué en 1736 quatre de ses Membres pour l'exécution même de la Mission sur le terrain : MM. de Maupertuis, Clairaut, Camus et Lemonnier. Ces quatre Académiciens étaient accompagnés de l'Abbé Outhier, Correspondant de l'Académie et du célèbre physicien suédois André Celsius, de l'Université d'Upsala.

Le monument a été élevé à l'extrémité Nord de l'Arc de Méridien mesuré, légèrement au-delà du Cercle polaire et la date de l'inauguration avait été choisie pour coïncider avec la fête traditionnelle du Soleil de Minuit.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie de son ouvrage : *Nouvelles perspectives en microphysique.*

M. **Henri Humbert** fait hommage du tome 15, fascicule 2, des *Notulæ systematicæ*, publiées sous sa direction.

M. **Edmond Sergent** adresse en hommage à l'Académie un ouvrage intitulé : *Les Anophèles de l'Afrique du Nord et du bassin méditerranéen*, par MM. Georges Senevet et Louis Andarelli, dont il a écrit la *Préface*.

M. **Gaston Giraud** adresse en hommage à l'Académie une collection d'ouvrages relatifs à ses travaux de médecine.

L'ouvrage suivant est présenté par M. **Georges Darrieus** : *La Thermodynamique et le théorème de l'énergie utilisable*, par M. Raymond Marchal.

DÉSIGNATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

— M. **Georges Poivilliers** au **VIII^e Congrès international de Photogrammétrie**, qui se tiendra à Stockholm du 17 au 26 juillet 1956.

— M. **Georges Darrieus** aux Cérémonies du centième anniversaire de la naissance de Nikola Tesla, à Belgrade, du 10 au 13 juillet 1956.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la place de Membre titulaire du Bureau des Longitudes, vacante par la mort de M. le Général *Tilho* (Renvoi à la division des Sciences Mathématiques et Physiques).

MM. **Umberto d'Ancona** et **Paul Brien**, élus Correspondants pour la Section de Zoologie, adressent leurs remerciements à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. *Les applications scientifiques de la notion de régularité* par Pierre Vernotte.

2° *L'atome, maître du monde* par Charles-Noël Martin.

3° Monographies de Chimie Physique. *Action des rayonnements de grande énergie sur les solides*, par M^lle Yvette Cauchois, MM. J. Friedel, Neville Francis Mott, André Herpin, Jean Blin, Pierre Aigrain, Hubert Curien, G. Mayer, P. Perio, Max Tournarie, M^lle M. Gance, M^me Marianne Lambert, MM. André Guinier, Adolphe Chapiro, Jean Uebersfeld.

4° *Benjamin Franklin a-t-il inventé le paratonnerre ?* par Jean Torlais (*in* Miroir de l'Histoire).

5° Inbjudningar till Doktors Promotionerna I Uppsala Universitets Aula, Torsdagen den 31 maj 1957. *Über die Innervation der Muskelsehnen*, av Martin Wrete (thèse Uppsala).

6° *On the Isotopic Constitution of potassium*, by Carl Reuterswärd (thèse Uppsala).

7° *Harmonic analysis based on certain commutative Banach algebras*, by Yngve Domar (thèse Uppsala).

8° *Bryophytes of the Torneträsk-Area, northern Swedish Lappland*, by Olle Mårtensson (thèse Uppsala).

9° *The remainder in Tauberian theorems*, by Sonja Lyttkens (thèse Uppsala).

10° *Coincidence spectroscopy*, by Tor Ragnar Gerholm (thèse Uppsala).

11° *Polymolecularity and molecular shape of methyl methacrylate polymers and their dependence on the conditions of polymerization*, by A. Fredrik, V. Eriksson (thèse Uppsala).

12° *Properties of ethyl hydroxyethyl cellulose molecules in solution*, by R. St. John Manley (thèse Uppsala).

13° *The effect of ultraviolet light* (λ 2537 Å) *on* Helix pomatia *hemocyanin and bovine serum albumin as studied by the changes in the ultraviolet spectrum and sedimentation behaviour*, by Ingrid Moring Claesson (thèse Uppsala).

14° *Passage of dextran molecules across the blood-lymph barrier*, by Gunnar Grotte (thèse Uppsala).

15° Acta Chirurgica Scandinavica, supplementum 212. *Pulmonary Uptake of oxygen, acid-base metabolism and circulation during prolonged apnoea*, by Martin H : son Holmdahl (thèse Uppsala).

16° Acta Chirurgica Scandinavica, supplementum 214. *Intra-osseous venographies of medial fractures of the femoral neck. The residual vascularity of the head fragment in differend types of fractures and its relation to the prognosis*, by Anders Hulth (thèse Uppsala).

17° *The plant communities of the Scandinavian Alpine snow-beds*, by Olav Gjærevoll, (thèse Uppsala).

18° *Occasional papers of the Natural History Museum of Stanford University*, nos 1 et 2.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un théorème de M. J. Hadamard.* Note de M. **Miron Nicolesco**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans un travail publié en 1954 (1), M. J. Hadamard a réussi à étendre le second théorème de Harnack aux solutions de l'équation

$$(1) \qquad \Delta u \equiv \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial u}{\partial t} = 0,$$

régulières à l'intérieur d'un domaine D compris entre les droites d'ordonnées respectives t_1 et t_2, $(t_1 < t_2)$ et les arcs de courbes $x = \varphi_1(t)$, $x = \varphi_2(t)$, $(\varphi_1 < \varphi_2)$, où les fonctions φ_1 et φ_2 sont supposées, par exemple, lipschitziennes, de

manière que le premier problème fondamental pour l'équation (1) soit possible avec des données continues sur ces arcs et sur la portion de frontière située sur la droite $t = t_1$. Il a réussi à obtenir cette extension au moyen d'une minutieuse évaluation du rapport des valeurs d'une solution de (1), en deux points (x, t), (x', t') de D, avec $t < t'$. Si l'on convient d'appeler « fonction calorique » toute solution de l'équation (1), le théorème de M. Hadamard peut être ainsi formulé :

Une série de fonctions régulièrement « caloriques » et positives dans D, *qui converge en un point* (x', t') *de ce domaine, converge uniformément dans l'intérieur du domaine* D', *détaché de* D *par la droite* $t = t'$.

La somme de la série sera, par conséquent, une « fonction calorique ». En fait, le raisonnement de M. Hadamard a une portée un peu plus générale :

Toute famille de « fonctions caloriques », positives dans D, *est normale (au sens de M. Paul Montel) dans l'intérieur de ce domaine.*

2. Je me propose d'étendre le résultat précédent aux solutions régulières de l'équation

$$\square^p u \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial t}\right)^{(p)} u = 0,$$

solutions dont j'ai fait ailleurs une étude approfondie (2) et que j'ai appelées, pour abréger, fonctions *polycaloriques* (d'ordre p).

Nous dirons qu'une fonction u, polycalorique d'ordre p dans D, est *complètement souscalorique* dans D, si elle y vérifie les inégalités

$$(-1)^k \square^k u > 0, \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots, p-1).$$

Avec cette définition, on peut énoncer le théorème suivant :

Toute famille de fonctions polycaloriques d'ordre p, complètement souscaloriques dans le domaine D, *est normale dans l'intérieur de* D.

Le théorème est une conséquence immédiate du théorème ci-dessus de M. Hadamard et du lemme suivant :

Si, pour une suite $\{u_n\}$ *de fonctions définies dans* D, *la suite* $\{\square u_n\}$ *tend, uniformément dans l'intérieur de* D, *vers une fonction finie, ou vers* $\varepsilon . \infty$, $(\varepsilon = \pm 1)$, *la suite donnée converge uniformément dans* D, *vers une fonction finie, ou vers* $-\varepsilon . \infty$.

3. Considérons, maintenant, une *série* de fonctions polycaloriques $\sum_1^\infty v_i$, complètement souscaloriques dans D et posons $u_n = \sum_1^n v_i$.

La suite $\{u_n\}$ forme une famille normale dans l'intérieur de D. Supposons qu'elle converge en un point (x, t_2) du bord supérieur de D.

Alors, elle convergera uniformément dans tout domaine $D' \subset D$, limité supérieurement par la droite $t = t_2$: c'est l'extension annoncée du théorème de M. Hadamard.

(1) *Rendiconti del Cir. math. di Palermo*, 2e série, 3, 1954, p. 1-10.
(2) Miron Nicolesco, *Studii si Cercetări Matematice*, 5, 1954, p. 243-332.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Nouvelle méthode approchée pour la couche limite compressible.* Note de M. **Alfred Walz**, présentée par M. Joseph Pérès.

La nouvelle méthode approchée développée dans une publication du Ministère de l'Air (1) fait l'objet de prolongements pour le cas où la température de la paroi n'est pas la température de frottement et pour le cas d'un gradient de pression normal à la paroi différent de zéro.

1. *Rappel.* — La méthode approchée précitée se concentre autour des deux équations globales d'impulsion et d'énergie :

$$\frac{dZ}{dX} + Z\frac{dM^*/dX}{M^*}\mathcal{F}_1(H, M^*) - \mathcal{F}_2(H, M^*) = 0 \tag{1}$$

$$\frac{dH^*}{dX} + H^*\frac{dM^*/dX}{M^*}\mathcal{F}_3(H, M^*) - \frac{\mathcal{F}_4(H, M^*, \mathcal{R}_{\delta_2})}{Z} = 0 \tag{2}$$

où les inconnues sont :

$$Z = \delta_2 \mathcal{R}_{\delta_2} \qquad \text{avec} \qquad \mathcal{R}_{\delta_2} = \frac{\rho_e u_e \delta_2}{\mu_p} \tag{3}$$

$$H^* \approx H.g(M^*) \qquad \text{avec} \qquad H = \frac{\delta_3}{\delta_2} \tag{4}$$

$\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$, $\mathcal{F}_3$, $\mathcal{F}_4$, sont des fonctions universelles ainsi que g

2. *Première généralisation.* — Lorsque la température de la paroi T_q diffère de la température de frottement T_p, il faut introduire un paramètre, soit :

$$\theta = \frac{T_q - T_p}{T_e}\frac{1}{\frac{\gamma - 1}{2}M^{*2}}. \tag{5}$$

Les fonctions $\mathcal{F}_1, \ldots, \mathcal{F}_4$ changent seules; en première approximation, elles peuvent être prises sous la forme

$$F_\nu(H, M^*, \theta) \approx F_\nu(H, M^*, \theta = 0) + \frac{\theta}{r}a_\nu(H, M^*), \tag{6}$$

r est le facteur thermique pariétal (recovery factor), les a_ν sont des fonctions universelles.

3. *Seconde généralisation.* — Pour prendre en compte l'effet d'un gradient de pression normal à la paroi on intègre les équations de Navier-Stokes le long

de la normale à celle-ci sans utiliser les simplifications introduites par L. Prandtl.

Les relations (1) à (4) restent valables. Seules les fonctions $\mathcal{F}_2$ et $\mathcal{F}_4$ sont modifiées; elles peuvent être représentées par :

$$\mathcal{F}_2\left(\frac{\partial p}{\partial y}\neq 0\right)=\mathcal{F}_2\left(\frac{\partial p}{\partial y}=0\right)+C_2, \tag{7}$$

$$\mathcal{F}_4\left(\frac{\partial p}{\partial y}\neq 0\right)=\mathcal{F}_4\left(\frac{\partial p}{\partial y}=0\right)+C_4. \tag{8}$$

C_2 et C_4 sont des termes correctifs contenant un nombre important d'expressions intégrales analogues à δ_1/δ et δ_2/δ (jusqu'à δ_{20}/δ).

L'application de la nouvelle théorie à la couche limite en présence d'une onde de choc montre que C_2 et C_4 peuvent dépasser la grandeur d'une correction : ceci signifie que dans ce cas la théorie de Prandtl n'est plus valable.

Des travaux ayant pour but de compléter cette théorie sont en cours.

(1) Alfred Walz, Nouvelle méthode approchée de calcul des couches limites laminaire et turbulente en écoulement compressible, P. S. T. Ministère de l'Air, n° 309, 1956.

(2) Pour les notations, se reporter à la P. S. T. 309, p. 1-2.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Variations de la pente des courbes de déformation plastique des métaux.* Note (*) de M. **Bernard Jaoul**, présentée par M. Pierre Chevenard.

La pente des courbes de déformation plastique des métaux décroît de la valeur correspondant à la portion « pseudo-élastique » jusqu'au centième du module élastique, valeur observée au point de transition (1). Cette vitesse d'écrouissage, déjà observée pour les monocristaux peut, dans une certaine mesure, être considérée comme un module de plasticité.

Le point de transition des courbes de traction (1), (2) marque un stade de la déformation à partir duquel l'augmentation de consolidation a une origine seulement intracristalline. Si une variation de la grosseur du grain, pouvant aller jusqu'au cas extrême du monocristal, entraîne des modifications de la forme de la courbe, elle n'en change pas l'allure pour de plus grandes déformations : les courbes sont sensiblement parallèles et peuvent se déduire l'une de l'autre par une simple translation correspondant aux différences de résistance des joints (3).

Au point d'inflexion des courbes de cisaillement de monocristaux déformés avec deux systèmes de glissement (4), la pente est égale à G/200, G étant le module de cisaillement (5). Au point de transition des polycristaux, qui pré-

sentent plusieurs systèmes de glissement, on doit trouver la même valeur et, compte tenu de l'orientation moyenne des grains dans les métaux cubiques à faces centrées ([7]) et de la valeur du module d'élasticité E, cette pente doit être de l'ordre de E/100.

La portion réversible, ou « *pseudo-élastique* », des courbes a une pente inférieure au module d'élasticité si le métal est bien recristallisé; si on le déforme progressivement, cette pente croît, mais semble ne plus varier à partir du point de transition. Il y aurait donc, jusqu'à cette déformation, une certaine proportion de glissements réversibles; nous avions d'ailleurs déduit de la déformation de tubes par traction ([3]) que le module de contraction transversale croissait jusqu'au point de transition où il atteignait la valeur 1/2, variation observée récemment par mesure directe ([8]).

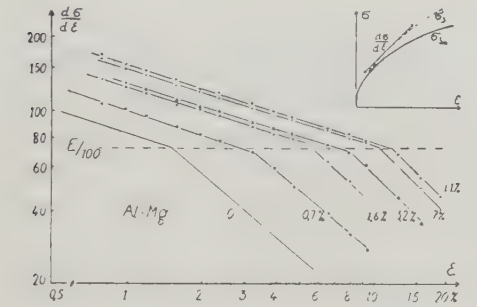


Fig. 1.

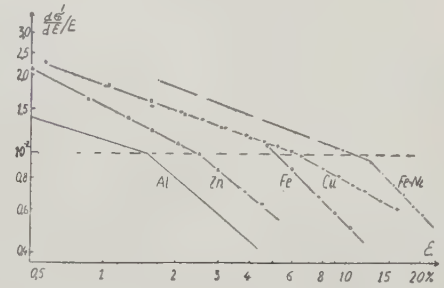


Fig. 2.

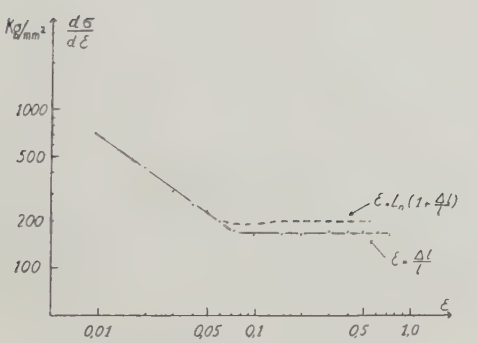


Fig. 3.

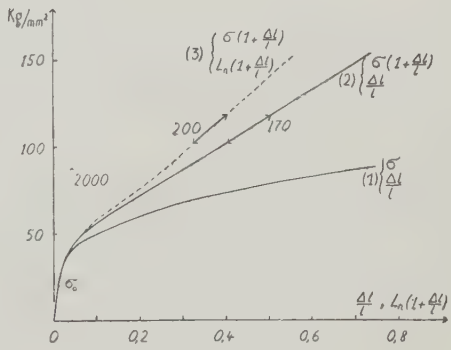


Fig. 4.

Fig. 1. — Variations de la pente des courbes de traction de polycristaux d'Al-Mg.
Fig. 2. — Variations de la pente des courbes de traction de divers métaux.
Fig. 3. — Variation de la pente d'une courbe de traction d'acier inoxydable 18/10.
Fig. 4. — Acier inoxydable 18/10.

I. Courbe expérimentale. II. Courbe corrigée de la réduction de section. III. Déformations naturelles.

Dans la première partie de la déformation plastique, que l'on peut donc appeler « *élastique-plastique* », la pente de la courbe décroît; les relations que nous avions proposées ([9]) pour représenter les courbes de traction d'aluminium

raffiné de diverses grosseurs de grain montrent qu'au point de transition la pente est toujours voisine de E/100. La figure 1 représente la variation de la pente en fonction de l'allongement pour des alliages à diverses teneurs en magnésium; les courbes se déplacent vers la droite quand cette teneur croît car l'effet des impuretés est d'augmenter l'allongement de transition ([10]), mais la pente en ce point reste sensiblement égale à E/100. Ce phénomène n'est pas particulier à l'aluminium et cette valeur caractéristique se retrouve pour des métaux aussi différents que le cuivre, le fer, le zinc et même l'élinvar (*fig.* 2). On peut donc, d'une manière générale, considérer que dans le premier domaine de déformation plastique le taux de consolidation décroît jusqu'au centième du module élastique.

Au-delà du point de transition, dans le domaine *complètement plastique*, la pente décroît plus rapidement par suite du relâchement des tensions dû à l'arrachement des dislocations bloquées ([11]); mais, si ce phénomène n'intervient pas, la courbe ne présente pas de point de transition tel que nous l'avions défini ([2]) : c'est le cas des monocristaux à très basse température ([12]). L'acier inoxydable peut être considéré comme un métal dont les propriétés à l'ambiante sont comparables à celles de l'aluminium à basse température; effectivement, le point de transition est rejeté très loin et nous ne l'avons pas trouvé avant la rupture.

Dans le cas d'un acier 18/10 filé et bien recristallisé, la pente décroît dans le premier domaine, comme pour les autres métaux, mais arrivée à une valeur voisine de E/100 elle reste constante (*fig.* 3). La courbe, corrigée de la réduction de section et rapportée aux allongements naturels (*fig.* 4) est donc une droite dont la pente peut être considérée comme *un module de plasticité* : $P = E/100$. Mais, à la température ambiante, nous n'avons observé ce cas qu'avec l'acier inoxydable; pour les autres métaux, la pente décroît d'autant plus vite que la température de fusion est plus basse (comparaison de Cu et Al, *fig.* 2); avec le plomb étiré à l'ambiante, la valeur E/100 n'est même pas atteinte avant l'apparition de la baisse du taux d'écrouissage. Pour l'aluminium, où la décroissance de la pente est sensiblement hyperbolique, la courbe peut être définie dans ce dernier domaine par la relation

$$\sigma = \sigma_p + P\,\varepsilon_p\,L_n\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_p}\right),$$

l'indice p étant relatif au point de transition.

En conclusion, après une portion « *pseudo-élastique* » (glissements tous réversibles) et une portion « *élastique-plastique* » (seulement quelques glissements réversibles), la pente des courbes de déformation atteint, au point de transition, une valeur égale au centième du module élastique; on est alors dans le domaine *complètement plastique* et la vitesse de déformation reste constante si la température est assez basse; sinon, la consolidation croît moins vite et la

courbe réelle s'infléchit à partir de la droite de déformation plastique théorique.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) Il correspond à un brusque changement de courbure : de — 2 000 à — 3 000 kg/mm² pour $\varepsilon_p = 1,5\ \%$ dans l'aluminium, 99,99 %; de — 300 à — 1 000 kg/mm² pour $\varepsilon_p = 7\ \%$ dans le cuivre de la plus haute pureté commerciale.

(2) C. Crussard et B. Jaoul, *Rev. Metal.*, **47-8**, 1950, p. 589.

(3) B. Jaoul, *Colloque UITAM*, Madrid, Septembre 1955, Springer, Berlin.

(4) B. Jaoul, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 3039.

(5) D'après les courbes de traction de monocristaux déformés à la température ambiante publiées par Rosi (6), ce résultat est également valable pour le cuivre et l'argent.

(6) F. D. Rosi, *J. Metals* (*Trans.*), **6-9**, 1954, p. 1009.

(7) G. Sachs, *V. D. I.*, **72**, 1929, p. 34.

(8) A. Shelton et H. Ford, *J. Iron and Steel Inst.*, **182**, 1956, p. 160.

(9) B. Jaoul, *Pub. Sc. Tech. Minist. Air*, n° **290**, 1954, p. 17.

(10) B. Jaoul, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 595.

(11) J. Friedel, *Phil. Mag.*, **7-46**, 1955, p. 1169.

(12) T. H. Blewitt, R. R. Coltman et J. K. Redman, *Defects in cristalline Solids*, Ed. *Phys. Soc. London*, 1955, p. 369.

RADIOASTRONOMIE. — *L'interféromètre à antennes multiples de la Station de Nançay.* Note de MM. **Émile-Jacques Blum**, **André Boischot** et **Michel Ginat**, présentée par M. André Danjon.

Un interféromètre à antennes multiples de 700 m de long a été construit à la Station de Nançay. Il fonctionne sur la longueur d'ondes 1,77 m et possède un pouvoir séparateur de 7',5. Des observations journalières du Soleil commencées avec cet instrument permettent de localiser des centres solaires d'activité radioélectrique.

Un grand instrument méridien destiné à des observations de radioastronomie a été construit à la Station de Recherches de Nançay; c'est un interféromètre à antennes multiples fonctionnant sur longueurs d'onde métriques.

Sous sa forme actuelle, l'appareil comprend huit miroirs paraboliques de 5 m de diamètre, à monture méridienne, disposés régulièrement sur une base Est-Ouest de 700 m de longueur. L'énergie reçue par chaque miroir est transmise à un préamplificateur placé au voisinage et accordé sur la fréquence de 169 MHz ($\lambda = 1,77$ m). Ces préamplificateurs relèvent le niveau du signal qui est ensuite transmis par un système convenable de câbles coaxiaux, jusqu'au centre de la base où se trouve le récepteur proprement dit et le dispositif d'enregistrement. La bande passante haute fréquence est de 2,5 MHz et le facteur de bruit de l'ordre de 3 (4,6 db).

Le diagramme de rayonnement de cet interféromètre comprend une série de lobes espacés de 1° environ dans le plan Est-Ouest contenant

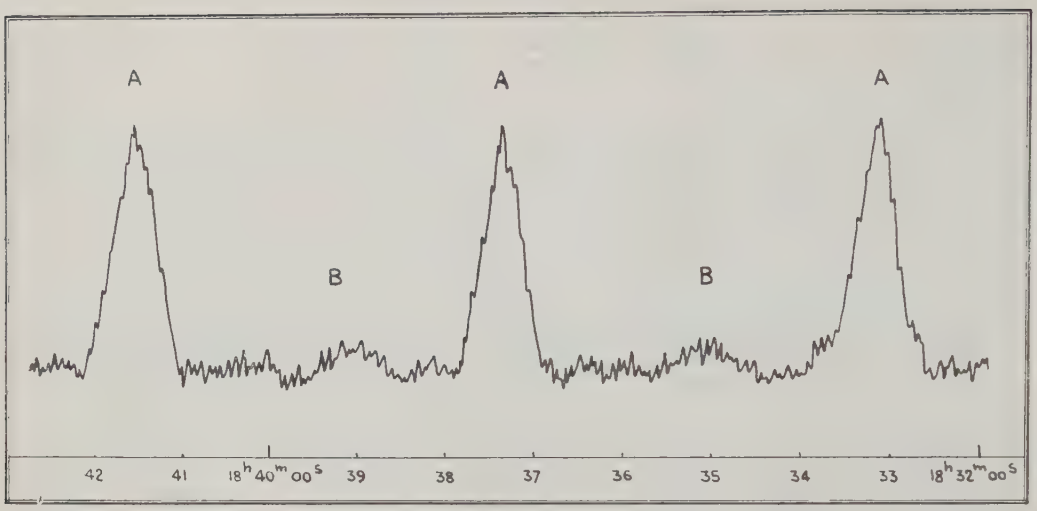


Fig. 1.

A. Passage de la radiosource de la Vierge, NGC 4486.

B. Passage d'une radiosource de faible intensité.

Les heures sont indiquées en temps universel

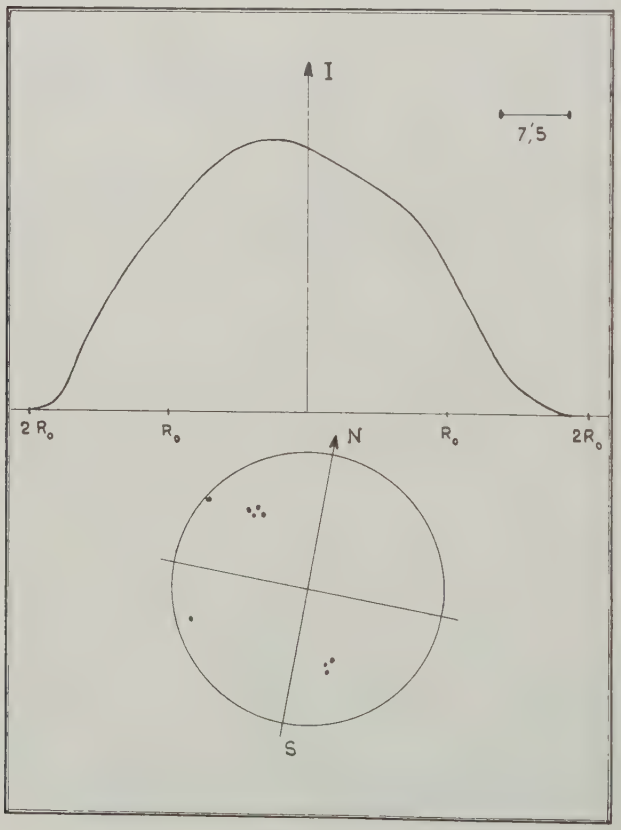


Fig 2

la direction de visée; leur ouverture à demi-puissance est de 7′,5 dans le même plan et de 30° approximativement dans le plan méridien.

Dans la direction Est-Ouest cet appareil possède un pouvoir séparateur comparable à celui d'un miroir unique de 700 m d'ouverture à condition que le diamètre de la source observée soit inférieur à la distance angulaire entre les lobes : c'est le cas du Soleil et des radiosources les plus intenses.

Cet interféromètre est le plus grand appareil à lobes séparés existant actuellement; sur une longueur d'onde plus courte ($\lambda = 21$ cm), Christiansen [1] a construit en Australie un instrument du même type long de 200 m. Le principe de fonctionnement de ces interféromètres avait été proposé par Steinberg et Touren [2], et leur étude théorique a été faite par J. Arsac [3].

Une source radioélectrique qui progresse, par suite du mouvement diurne, dans le diagramme de réception de l'appareil conduit à un enregistrement du type indiqué figure 1 si son diamètre apparent est faible devant l'ouverture des lobes élémentaires. Par contre, le Soleil dont le diamètre apparent radioélectrique est voisin de 45′ donne en passant devant l'un des lobes de l'interféromètre des enregistrements tels que ceux

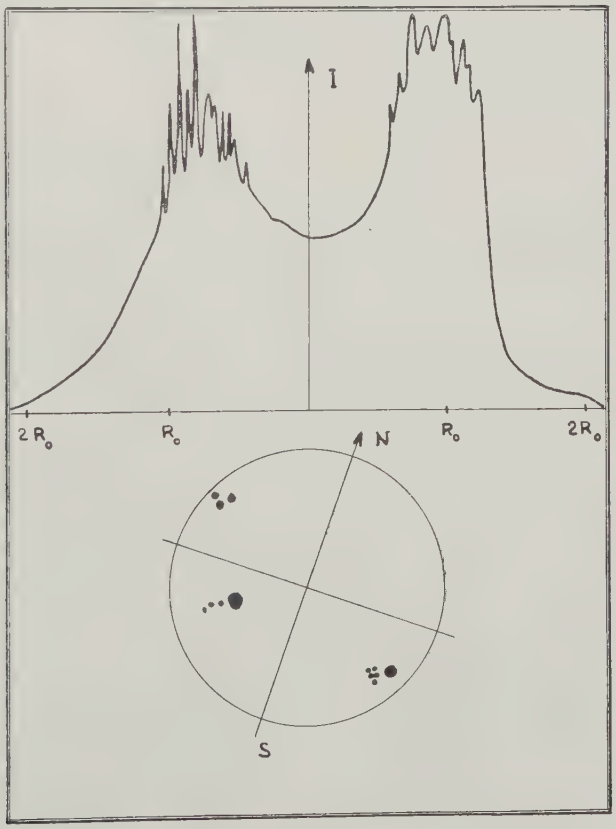


Fig. 3.

des figures 2 et 3. Ainsi la figure 2 a été obtenue le 14 juin 1956 alors que le Soleil ne présentait que des centres d'émission peu actifs. La figure 3 a été obtenue le 29 mai 1956 et montre au contraire deux centres d'émission radioélectrique assez actifs, l'un sur le bord Est, l'autre sur le bord Ouest. Les positions des taches, d'après les cartes établies par le Service Solaire de l'Observatoire de Meudon aux jours correspondants sont aussi représentées à la même échelle. Ces figures permettent de localiser dans la direction Est-Ouest les centres d'émission radioélectrique solaire et de les rattacher éventuellement à des centres d'activité optiques.

L'instrument qui vient d'être décrit est une partie d'un ensemble plus important qui comprendra sous sa forme définitive 32 antennes paraboliques réparties sur une base Est-Ouest de 1500 m de longueur. Il est destiné à des observations journalières du Soleil qui ont été commencées le 25 mai 1956. Il doit, en particulier, au cours de l'Année Géophysique, apporter des renseignements sur la position sur le disque solaire des taches radioémissives dont l'influence sur l'activité géomagnétique a été reconnue par J. F. Denisse ([4]) et P. Simon ([5]). Il sera utilisé également à une étude des radiosources : mesures des positions et des dimensions.

([1]) W. N. Christiansen et J. A. Warburton, *Aust. J. Phys.*, 6, 1953, p. 190.
([2]) A. Touren, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1950.
([3]) *Optica Acta*, 2, 1955, p. 112.
([4]) *Ann. Géophys.*, 8, 1952, p. 55.
([5]) *Thèse*, Paris, 1956.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une démonstration élémentaire des inégalités causales de Wigner.* Note (*) de M. **André Martin**, présentée par M. Louis de Broglie.

On calcule directement à partir de l'équation de Schrödinger les dérivées des déphasages. Les expressions obtenues conduisent aux inégalités causales que Wigner a déduites de la théorie de la matrice R et permettent en outre le calcul effectif des dérivées à partir de la fonction d'onde à une énergie donnée.

Partant de la théorie de la matrice R, dont les propriétés analytiques sont fondées sur le principe de causalité, E. P. Wigner ([1]) a obtenu une série d'inégalités auxquelles doivent satisfaire les déphasages qui interviennent dans un problème de diffusion, lorsque l'interaction a une portée finie r_0. Nous nous proposons ici d'établir directement ces inégalités à partir de l'équation de Schrödinger. En effet, grâce à cette équation, la connaissance de la fonction d'onde à un instant donné détermine complètement l'évolution de cette fonction d'onde aux instants postérieurs; les solutions satisfont donc automatiquement aux conditions de causalité non relativistes. La méthode que nous emploierons s'inspire de celle qui fait apparaître l'approximation « indépendante de forme » dans la diffusion nucléon-nucléon aux basses énergies.

Écrivons l'équation de Schrödinger à deux énergies

$$(1)\qquad \begin{cases} \left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-k^2\right]u_l(k,r)=0, \\ \left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-k'^2\right]u_l(k',r)=0. \end{cases}$$

Nous en tirons

$$(2)\qquad u_l(k',r)\frac{\partial^2}{\partial r^2}u_l(k,r)-u_l(k,r)\frac{\partial^2}{\partial r^2}u_l(k',r)+(k^2-k'^2)u_l(k,r)u_l(k',r)=0.$$

Par intégration de l'équation (2) jusqu'à une distance r_0 supérieure à la portée du potentiel nous obtenons

$$(3)\qquad \left[u_l(k',r)\frac{\partial u_l(k,r)}{\partial r}-u_l(k,r)\frac{\partial u_l(k',r)}{\partial r}\right]_{r=r_0}+(k^2-k'^2)\int_0^{r_0}u_l(k,r)\,u_l(k',r)\,dr=0.$$

Après division de (3) par $k'-k$ nous faisons tendre les deux énergies l'une vers l'autre :

$$(4)\qquad \left[\frac{\partial u_l}{\partial k}\frac{\partial u_l}{\partial r}-u_l\frac{\partial^2 u_l}{\partial r\,\partial k}\right]_{r=r_0}-2k\int_0^{r_0}u_l^2\,dr=0.$$

A partir de $r=r_0$, u_l coïncide avec la solution sans potentiel :

$$u_0=\sin(kr+\delta_0),$$
$$u_1=\cos(kr+\delta_1)-\frac{\sin(kr+\delta_1)}{kr},$$

si nous nous limitons aux états S et P.

Par suite l'équation (4) pourra s'écrire, après substitution de ces expressions :

$$(5)\qquad \begin{cases} \text{— dans le cas } l=0 : \\ \frac{d\delta_0}{dk}=-r_0+\frac{1}{2k}\sin 2(kr_0+\delta_0)+2\int_0^{r_0}u_0^2\,dr; \\ \text{— dans le cas } l=1 : \\ \frac{d\delta_1}{dk}=-r_0+\frac{1-\cos 2(kr_0+\delta_1)}{k^2r_0}+\frac{\sin 2(kr_0+\delta_1)}{2k}+2\int_0^{r_0}u_1^2\,dr. \end{cases}$$

Par suppression des intégrales manifestement positives ces équations deviennent les inégalités de Wigner.

Une telle démonstration s'étend sans difficulté au cas d'une interaction non locale hermitienne dont les éléments de matrice $\langle r|V|r'\rangle$ sont nuls pour r ou $r'>r_0$.

Par ailleurs les équations (5) permettent, lorsqu'on a obtenu la fonction d'onde relative à une énergie donnée, de calculer effectivement les dérivées des déphasages, ce qui fournit une vérification intéressante des calculs numériques.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) *Phys. Rev.*, **98**, 1955, p. 145.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Sur certaines hypothèses simplificatrices qui engendrent la notion de conservation de l'énergie dans les domaines où elles sont applicables.* Note de MM. **Paul Renaud**, **Maurice Joly** et **Dikran G. Dervichian**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le couplage de deux systèmes à un seul paramètre variable implique un certain nombre d'hypothèses quantitatives simplificatrices relatives à la définition des systèmes, à leur isolement et à leur couplage. On explicite leur ensemble en un schéma d'interaction I qui, associé à la définition quantitative de l'énergie, en entraîne la conservation.

On a décrit précédemment (1) un schéma W où la notion habituelle d'énergie se confond avec une notion de quantité de cause mise en jeu au cours des modifications à un paramètre a d'un système physique dépourvu d'interactions internes. Nous construirons ici un second schéma, I, destiné à représenter l'interaction pure dans le cas le plus simple, à grande généralité, où deux tels systèmes Σ et Σ' présentent des modifications concomitantes M et M′, chacune à un paramètre (a et a') dont l'une peut être considérée à ε près comme la seule cause de l'autre et la cause d'elle seule. Comme dans le schéma W, on construit ici Σ et Σ' en associant des séries de systèmes élémentaires S_i et S (fonctions seulement chacun d'un paramètre a_i ou a'_i) identiques entre eux et sans interactions. On suppose que S_i est couplé à un seul S'_i et réciproquement de façon telle que la modification M_i de S_i suffise à ε près à entraîner celle M de S'_i à l'exclusion de toute autre. Une correspondance biunivoque relie a_i à a'_i au cours de toutes leurs modifications. On postule que l'on peut les choisir de telle sorte qu'il existe un domaine D, même petit, où leurs variations sont proportionnelles entre elles. Cette hypothèse est une extension de celle de proportionnalité des effets aux causes (1).

L'énergie E, considérée comme quantité de cause, est proportionnelle (1) au produit de l'extension n (nombre des systèmes S_i) par un coefficient d'intensité p. Si l'on représente par E_i et E'_i les produits correspondant aux modifications M_i et M'_i, nos hypothèses entraînent la relation

$$E_i = KE'_i \qquad (1)$$

car les extensions sont unitaires et les variations d'intensité Δa_i et $\Delta a'_i$ proportionnelles. On a supposé que les S_i et S'_i sont sans interaction avec leurs voisins respectifs. On introduit de plus l'hypothèse simplificatrice que leur réunion, pour construire Σ et Σ', conserve la loi du couplage élémentaire. Par suite, en appliquant la relation (1) au couplage des systèmes Σ et Σ', on obtient

$$E = nE_i = nKE'_i = KE', \qquad (2)$$

où E et E′ sont les produits relatifs aux modifications M et M′. La relation (2)

exprime la proportionnalité des effets aux causes quelles que soient l'extension et l'intensité à l'intérieur du domaine D. Lorsque K est déterminé, une seule observation, soit sur Σ soit sur Σ' fournit la grandeur des deux modifications M et M′ ainsi que E et E′. Un choix convenable des échelles de a_i et a'_i donne même valeur numérique à E et E′, et

$$K = \pm 1. \tag{3}$$

Signe de K. — Considérons deux systèmes Σ et Σ' couplés ou non, identiques par construction et soumis à ε près aux mêmes causes extérieures. Si Δa et $\Delta a'$ sont égaux à ε' près et de même signe malgré la différence ε entre les causes, les systèmes sont indépendants. Au contraire, si la différence ε suffit pour que Δa et $\Delta a'$ aient des signes opposés, on dit que les deux systèmes sont couplés. (Dans ce cas, en l'absence de ε, Δa et $\Delta a'$ sont nuls.) Ainsi, une définition complète du couplage pur adjoint la relation $\Delta a + \Delta a' = 0$ à l'ensemble des hypothèses déjà admises. Les deux systèmes Σ et Σ' étant identiques, ainsi que leur système de référence, la relation de signe entre E et Δa est la même qu'entre E′ et $\Delta a'$. Donc, le cas de systèmes identiques indépendants correspond à $K = +1$ et le cas du couplage à $K = -1$. L'équation (2) prend alors la forme

$$E + E' = 0. \tag{4}$$

Cette définition du couplage par $\Delta a + \Delta a' = 0$ ne peut être étendue à deux systèmes Σ et Σ' dont les paramètres sont de natures différentes. Pour tourner cette difficulté, on représentera tout couplage par la relation $K = -1$ ou $E + E' = 0$. Ce changement de signe de l'énergie symbolise la distinction entre la cause et l'effet. Nous l'adopterons dans la construction du schéma I pour tous les systèmes isolés du type $(\Sigma\Sigma')$.

Signe de Δa. — Soit un système Σ dont l'état initial correspond à la valeur a_0 du paramètre a. Au lieu d'une modification M de ce système, considérons une suite de modifications $M_1, M_2, \ldots, M_r$ définies par $\Delta_1 a, \Delta_2 a, \ldots, \Delta_r a$. On peut écrire $a = a_0 + \Delta_1 a + \ldots + \Delta_r a$ si l'on attribue un sens algébrique aux $\Delta_j a$. Si les $\Delta_j a$ étaient pris en valeur absolue, $\Delta a = \Delta_1 a + \Delta_2 a + \ldots + \Delta_r a$ représenterait le « chemin » parcouru par le système et non la variation de son état, lequel, par hypothèse, est défini d'une manière biunivoque par la valeur du paramètre a. Cette convention, adoptée dans le schéma I évite d'introduire un paramètre supplémentaire, le « chemin parcouru ».

Signe de E. — Lorsqu'une relation de signe entre E et Δa a été adoptée pour une modification quelconque d'un système, le plus simple est de la maintenir pour toutes les modifications du système, quels que soient les signes des Δa successifs. Dans ces conditions, la somme $E = E_1 + \ldots + E_r$ fournit une valeur de E qui est une fonction de Δa seul, c'est-à-dire du changement de l'état du système Σ, non du chemin parcouru par lui.

Cycles. — Chaque fois qu'un système Σ revient à son état initial après un certain nombre de transformations, on a $\Delta_1 a + \Delta_2 a + \ldots + \Delta_r a = 0$, ce qui entraîne

$$E_1 + E_2 + \ldots + E_r = 0. \tag{5}$$

Mesures. — Cette propriété des cycles est valable pour un système Σ, quel que soit le système Σ' en compagnie duquel il le décrit, ceci parce qu'il est à un seul paramètre. Supposons que Σ soit successivement couplé avec Σ' et Σ'_1 pour une même modification Δa, les valeurs E' et E'_1 seront égales d'après les équations (4) et (5). Le système Σ permet de mesurer les valeurs des énergies E', E'_1, ... correspondant aux évolutions d'une série de systèmes Σ', Σ'_1, ... avec lesquels il peut effectuer des modifications couplées. De la même manière Σ' peut servir d'appareil de mesure pour comparer les évolutions des systèmes de type Σ avec lesquels il peut être couplé.

Si une expérience implique un écart aux équations précédentes, elle conduit à l'introduction d'un paramètre supplémentaire dont la valeur est proportionnelle aux aberrations par rapport au schéma I. Nous ne considérerons ici que le cas où ces paramètres supplémentaires sont nuls.

Transfert d'énergie. — Considérons un système Σ qui, convenablement couplé, est capable de décrire un cycle composé de deux modifications successives mettant en jeu E_1 et E_2. Soit Σ' le système associé à Σ au cours de la première modification et Σ'' le système associé au cours de la deuxième. Si les couplages $(\Sigma\Sigma')$ et $(\Sigma\Sigma'')$ satisfont aux hypothèses du schéma I, les équations (4) et (5) entraînent $E' + E_1 = 0$, $E_2 + E'' = 0$, $E_1 + E_2 = 0$; d'ou l'on déduit $E' + E'' = 0$. Ainsi, une grandeur (valeur absolue du produit E) mesurée sur le système Σ' se retrouve, avec la même valeur, sur le système Σ''. De plus, cette grandeur est apparue de façon transitoire sur Σ. On dit volontiers, en donnant à E une personnalité, que l'énergie est passée de Σ' à Σ'' à travers Σ. C'est cette propriété que l'on désigne par conservation de l'énergie.

Conclusion. — Le schéma I n'est pas quelconque, c'est le schéma le plus simple possible, puisqu'il est fondé sur la proportionnalité des causes aux effets. Il explicite les opérations intellectuelles (séparation et limitation des paramètres, choix des signes, etc.) qui sont successivement effectuées quand on construit la représentation d'un couplage. C'est, en fait, le schéma que l'on trouve sous-jacent aux définitions des diverses formes d'énergie et auquel on a toujours fini par se rallier, souvent après maints tâtonnements, au cours du développement de la physique. Son emploi entraîne la conservation de l'énergie dans tous les cas où il est appliqué.

(1) P. Renaud, M. Joly et D. G. Dervichian, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1603.

CHALEUR. — *Nouvelle méthode de mesure du facteur total d'émission et du coefficient d'accommodation d'une surface.* Note (*) de M. **Marcel Devienne**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La méthode consiste à utiliser deux plaquettes identiques disposées dans une enceinte isotherme; un couple différentiel à fils très fins, branché sur un galvanomètre et dont les soudures sont fixées sur les faces arrière des plaquettes, fournit la différence de température $\Delta\theta$ entre les deux plaquettes.

Si l'on éclaire l'une des plaquettes par une source rayonnante et si l'on fait un vide poussé ($< 10^{-5}$ mm) dans l'enceinte, on mesure une différence de température $\Delta\theta_0$ donnée par la relation

$$W = 2\xi\varepsilon\Delta\theta_0, \tag{1}$$

W désignant l'énergie absorbée par unité de surface de la plaque et par seconde, ξ le coefficient de rayonnement du corps noir, ε le facteur total d'émission de la plaque.

Pour éviter d'avoir à mesurer l'énergie W, on refait la même mesure en noircissant la face arrière de la plaquette exposée au rayonnement; on a alors

$$W = (1+\varepsilon)\xi\Delta\theta'_0. \tag{2}$$

Les relations (1) et (2) permettent de calculer ε

$$\varepsilon = \frac{\Delta\theta'_0}{2\Delta\theta_0 - \Delta\theta'_0} = \frac{n'_0}{2n_0 - n'_0}, \tag{3}$$

n_0 et n'_0 désignant les dérivations observées au galvanomètre.

On notera que le facteur d'absorption α de la plaquette pour le rayonnement de la source éclairante peut également s'obtenir en recevant ce rayonnement sur la face noircie de la plaquette et notant la nouvelle déviation n''_0; on a alors $\alpha = n'_0/n''_0$.

La mesure du coefficient d'accommodation a de chaque face de la plaquette, pour un gaz de pression donnée, s'obtiendra en mesurant la différence de température $\Delta\theta'''_0$, entre la plaquette non éclairée et celle éclairée par le même rayonnement que plus haut, mais placée, non plus dans un vide absolu, mais dans le gaz à la pression considérée (1). L'équation (1) devra être alors remplacée par la relation

$$W = 2\varepsilon\xi\Delta\theta'''_0 + 2aK\Delta\theta'''_0, \tag{4}$$

K désignant la capacité calorifique du gaz qui heurte, par seconde, l'unité de surface de la plaque.

Pour un gaz monoatomique, on a $K = (1/2)nv_a k$, n désignant le nombre de molécules par unité de volume du gaz à la pression de mesure, v_a la vitesse

arithmétique moyenne des molécules à la température considérée, k la constante de Boltzmann.

Des équations (4) et (1) on déduit aisément le rapport ε/a :

$$(5) \qquad \frac{\varepsilon}{a} = \frac{K\Delta\theta_0'''}{\xi(\Delta\theta_0 - \Delta\theta_0''')} = \frac{K n_0'''}{\xi(n_0 - n_0''')}.$$

Cette dernière équation, combinée à (3) fournit la valeur du coefficient d'accommodation a.

La méthode, on le voit, permet la mesure du coefficient d'accommodation de la plaque pour divers gaz à différentes pressions ; elle ne nécessite, ni la mesure de l'énergie captée par la surface, ni l'étalonnage du thermo-couple différentiel ; elle se ramène à de simples mesures des déviations du galvanomètre associé à ce thermocouple.

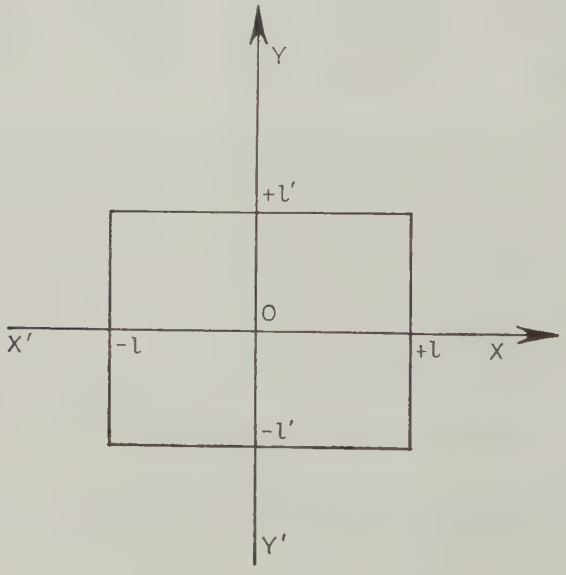
(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) Le gaz est évidemment supposé non absorbant pour le rayonnement de la source.

THERMOCINÉTIQUE. — *Contribution à l'étude de la répartition des températures et des pertes de chaleur dans le sol en régime permanent.* Note (*) de M. **Pierre Destable**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous montrons ici, dans un but de simplification, la possibilité de définir la répartition des températures et des flux dans l'épaisseur de la paroi par la seule connaissance des températures mesurées aux quatre sommets du rectangle de base.

Considérons une installation de base rectangulaire de longueur $2l$ et de largeur $2l'$ dont le centre géométrique coïncide avec l'origine O d'un système de coordonnées $(x'Ox, y'Oy)$.



Si $\theta(x=l, y=l', z=0)$, $\theta(x=-l, y=l', z=0)$, $\theta(x=l, y=-l', z=0)$ et $\theta(x=-l,\ y=-l',\ z=0)$ sont les températures mesurées aux quatre sommets du rectangle de base de coordonnées $(x=\pm l,\ y=\pm l',\ z=0)$, la température du sol en un point de coordonnées quelconques x, y, z est donnée par l'expression [1], [2], [3]

$$\theta(x,y,z)=\sum_{K=0}^{K=\infty}\sum_{K'=0}^{K'=\infty}\left\{\begin{aligned}&\frac{\cos\alpha x}{\cos\alpha l}\frac{\cos\beta y}{\cos\beta l'}\left[\frac{\theta\begin{pmatrix}x=l\\y=l'\\z=0\end{pmatrix}+\theta\begin{pmatrix}x=-l\\y=l'\\z=0\end{pmatrix}+\theta\begin{pmatrix}x=l\\y=-l'\\z=0\end{pmatrix}+\theta\begin{pmatrix}x=-l\\y=-l'\\z=0\end{pmatrix}}{4}\right]\\&-\frac{\sin\alpha x}{\sin\alpha l}\frac{\sin\beta y}{\sin\beta l'}\left[\frac{\theta\begin{pmatrix}x=l\\y=l'\\z=0\end{pmatrix}+\theta\begin{pmatrix}x=-l\\y=-l'\\z=0\end{pmatrix}-\theta\begin{pmatrix}x=l\\y=-l'\\z=0\end{pmatrix}-\theta\begin{pmatrix}x=-l\\y=l'\\z=0\end{pmatrix}}{4}\right]\\&+\frac{\sin\alpha x}{\sin\alpha l}\frac{\cos\beta y}{\cos\beta l'}\left[\frac{\theta\begin{pmatrix}x=l\\y=l'\\z=0\end{pmatrix}+\theta\begin{pmatrix}x=l\\y=-l'\\z=0\end{pmatrix}-\theta\begin{pmatrix}x=-l\\y=l'\\z=0\end{pmatrix}-\theta\begin{pmatrix}x=-l\\y=-l'\\z=0\end{pmatrix}}{4}\right]\\&+\frac{\cos\alpha x}{\cos\alpha l}\frac{\sin\beta y}{\sin\beta l'}\left[\frac{\theta\begin{pmatrix}x=l\\y=l'\\z=0\end{pmatrix}+\theta\begin{pmatrix}x=-l\\y=l'\\z=0\end{pmatrix}-\theta\begin{pmatrix}x=l\\y=-l'\\z=0\end{pmatrix}-\theta\begin{pmatrix}x=-l\\y=l'\\z=0\end{pmatrix}}{4}\right]\end{aligned}\right\}e^{-\gamma z},$$

avec

$$\alpha=\frac{(4K+1)}{4l}\pi,\qquad \beta=\frac{(4K'+1)}{4l'}\pi\qquad\text{et}\qquad \gamma^2=\alpha^2+\beta^2.$$

Le flux de chaleur instantané passant dans le sol à travers le plan horizontal d'ordonnée $z=0$ confondu avec l'origine est

$$q=-\lambda\int_{-l}^{+l}\int_{-l'}^{+l'}\frac{\partial\theta}{\partial z}(z=0)\,dx\,dy,$$

$$q=4ll'h\left\{V_a-\frac{\theta\begin{pmatrix}x=l\\y=l'\\z=0\end{pmatrix}+\theta\begin{pmatrix}x=l\\y=-l'\\z=0\end{pmatrix}+\theta\begin{pmatrix}x=-l\\y=l'\\z=0\end{pmatrix}+\theta\begin{pmatrix}x=-l\\y=-l'\\z=0\end{pmatrix}}{4}\right\},$$

h étant le coefficient de convection et V_a la température du fluide baignant la surface du sol.

On constate que la température moyenne

$$\theta_m=\frac{\theta\begin{pmatrix}x=l\\y=l'\\z=0\end{pmatrix}+\theta\begin{pmatrix}x=l\\y=-l'\\z=0\end{pmatrix}+\theta\begin{pmatrix}x=-l\\y=l'\\z=0\end{pmatrix}+\theta\begin{pmatrix}x=-l\\y=-l'\\z=0\end{pmatrix}}{4}$$

qui intervient dans la formule est la température au centre de l'installation, c'est-à-dire en $(x=y=z=0)$ qui est indépendante de la répartition superficielle.

La présence de l'exponentielle dans l'expression représentant la température du sol au point de coordonnées quelconques (x, y, z) indique que le terme d'ordre $K = K' = 0$, possède une influence prépondérante devant les termes d'ordre supérieurs. Ceux-ci devenant rapidement négligeables lorsque la profondeur z augmente. L'expression de la température devenant en particulier au centre

$$\theta(x = y = 0, z) = \frac{1}{2}\,\theta_m\, e^{-\frac{\pi}{l} z \frac{1}{l'}\sqrt{l^2 + l'^2}}.$$

Nous remarquons évidemment que l'influence superficielle se fait sentir à une profondeur d'autant plus grande que les dimensions de l'installation sont grandes, la température du sol devenant uniforme lorsque les dimensions deviennent infinies. Pour deux installations de surface égale, l'influence en profondeur sera fonction du support des côtés du rectangle de base.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) M. Veron, *Cours de thermique du C. N. A. M.*

(2) M. Parodi, *Cours de Mathématiques appliquées à l'Art de l'ingénieur du C. N. A. M.*

(3) P. Destable, *Étude des pertes de chaleur dans le sol dans les installations thermique et les locaux d'habitation* (inédit).

THERMODYNAMIQUE. — *Influence d'un champ électrique sur la température de transition des transformations du premier et deuxième ordre.* Note de M^me^ **Lydia Reinisch**, présentée par M. Jean Cabannes.

Considérons une transformation du premier ordre de la phase stable à basse température A à la phase stable à haute température B. Soient G l'enthalpie libre et T_0 la température de transition en absence de champ électrique et γ l'enthalpie libre et T_1 la température de transition en présence du champ électrostatique E. On a alors

$$G = U - TS + pv \qquad \text{et} \qquad \gamma = G + \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}$$

lorsqu'on ne se trouve pas dans le domaine de la saturation électrique.

ε désigne la constante diélectrique statique.

A la température T_1 on aura pour chaque phase et par centimètre cube

$$\gamma_A(T_1) = G_A(T_1) + \frac{\varepsilon_A(T_1) E^2}{8\pi},$$

$$\gamma_B(T_1) = G_B(T_1) + \frac{\varepsilon_B(T_1) E^2}{8\pi}.$$

Mais

$$G_A(T_1) = G_A(T_0) + (T_1 - T_0)\frac{\partial G_A(T_0)}{\partial T}$$

et

$$G_B(T_1) = G_B(T_0) + (T_1 - T_0)\frac{\partial G_B(T_0)}{\partial T}.$$

Puisque la transformation est du premier ordre, on a par définition

$$\gamma_A(T_1) = \gamma_B(T_1),$$
$$G_A(T_0) = G_B(T_0)$$

d'où

$$T_1 - T_0 = \frac{E^2 T_0[\varepsilon_A(T_1) - \varepsilon_B(T_1)]}{8\pi L}.$$

si l'on désigne par L la chaleur de transformation.

Le signe de $T_1 - T_0$ est donné par celui de $\varepsilon_A(T_1) - \varepsilon_B(T_1)$ et ne peut être fixé *a priori*.

Dans les conditions habituelles l'effet de déplacement de la température de transition est faible. Prenons comme exemple le cas de la fusion de l'eau :

$$\varepsilon_A - \varepsilon_B \sim 10, \qquad L = 80 \text{ cal/mole} = \frac{80}{18} \times 4{,}18 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$$

Ceci donne approximativement $T_1 - T_0 = (5 \times 10^{-7})E^2$ et par conséquent pour des champs de l'ordre de grandeur de 1000 V/cm $T_1 - T_0 = 5 \times 10^{-6}$ degré.

En ce qui concerne les transformations du second ordre où la règle des phases n'est pas applicable un raisonnement analogue sur les dérivées de l'enthalpie libre par rapport à la température fournit

$$T_1 - T_0 = \frac{T_0 E^2\left[\left(\frac{\partial \varepsilon_A}{\partial T}\right)_{T_1} - \left(\frac{\partial \varepsilon_B}{\partial T}\right)_{T_1}\right]}{8\pi(C_{pB} - C_{pA})},$$

où C_p désigne la chaleur spécifique à pression constante.

Contrairement au cas précédent le signe de $T_1 - T_0$ sera toujours négatif : le champ en créant du désordre dans une phase ordonnée accélérera l'installation du désordre complet. En effet, H. Fröhlich (1) a montré que dans une phase ordonnée A $\partial\varepsilon_A/\partial T > 0$ et dans une phase désordonnée B $\partial\varepsilon_B/\partial T < 0$. Le numérateur est donc toujours positif. D'autre part $C_{pB} - C_{pA}$ est toujours négatif. Ceci est facile à démontrer dans la théorie primitive de Pauling dite théorie de la rotation libre : d'après le théorème de l'équipartition de l'énergie, une molécule vibrante de la phase basse température possède par degré de liberté une chaleur spécifique de kT; la même molécule tournant librement dans la phase haute température aura une chaleur spécifique de $kT/2$ seulement. Même dans les théories des rotations gênées plus proches de la réalité physique la propriété $C_{pA} - C_{pA} < 0$ subsiste.

(1) *Theory of dielectrics*, Oxford Clarendon Press, 1950.

THERMODYNAMIQUE. — *Essais de perfectionnement des appareils à distillation solaire.* Note (*) de MM. **Jean Savornin** et **Georges Lejeune**, présentée par M. Gustave Ribaud.

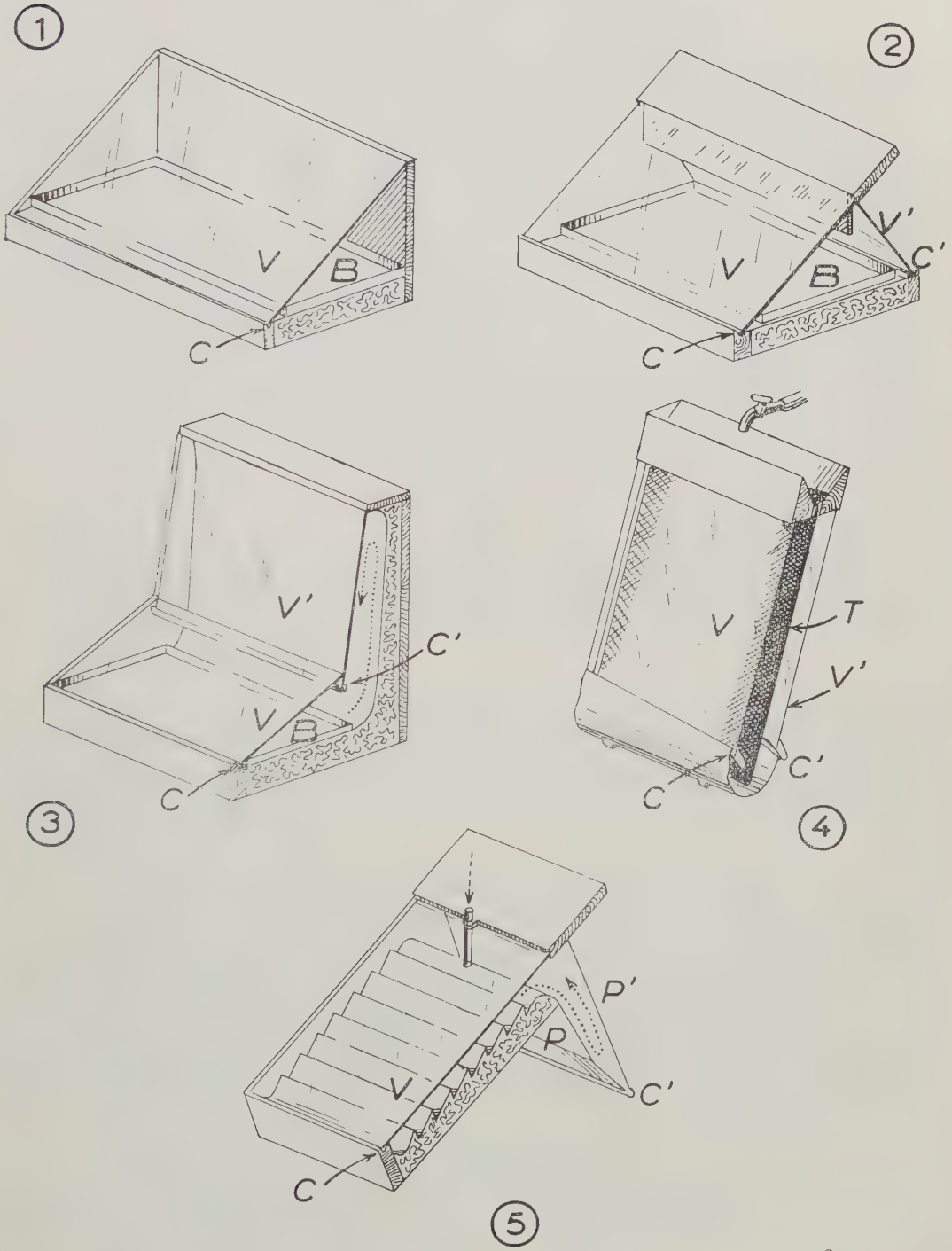
Cinq types d'appareils ont été étudiés. Le premier est une « serre » classique à toit de verre, contenant un bac évaporateur plat. Dans les autres, on a utilisé la convection pour amener l'air humide sur des surfaces de condensation froides et incliné le bac (formé de canaux ou d'un tissu absorbant) pour augmenter la surface insolée. Sauf pour le dernier modèle, pas d'augmentation sensible du rendement.

Il s'agit d'appareils servant à distiller les eaux saumâtres. Une faible quantité d'eau est placée dans un bac plat à fond noirci (« évaporateur ») à l'intérieur d'une serre : enceinte calorifugée recouverte d'une vitre. Les rayons solaires traversent le verre, et échauffent l'eau qui s'évapore; la vapeur formée se condense sur une surface inclinée (« condenseur ») relativement froide, en général constituée par la vitre elle-même. La température de l'eau atteint dans le bac 50 à 60° C, la température extérieure étant de 20 à 30°.

Nous avons cherché à augmenter la quantité d'eau distillée pour une même surface insolée, en facilitant les mouvements de convection de l'air humide vers le condenseur, en abritant ce dernier des rayons solaires ou en augmentant la surface utile de l'évaporateur. Différents types d'appareils ont été construits et expérimentés, ils sont numérotés de 1 à 5 sur la figure.

L'appareil n° 1 est de la forme classique décrite ci-dessus (1); la vitre inclinée V sert de condenseur, l'eau distillée qui descend le long de la surface intérieure de V est recueillie par le canal C. La surface du bac évaporateur B vaut 0,58 m², celle de la vitre 0,70 m². Notre modèle n° 2 comporte à l'arrière une seconde vitre V′ placée à l'ombre d'un écran en bois et d'un miroir intérieur. Sur l'appareil n° 3, nous avons disposé à l'avant une vitre V′ presque verticale permettant à l'air humide de s'élever, s'éloignant ainsi du bac chauffé. Sur l'appareil n° 4 le bac évaporateur est remplacé par un tissu T en coton noirci à mailles lâches, tendu sur un cadre peu incliné sur la verticale, et que l'eau à distiller imbibe en la parcourant de haut en bas. T est disposé entre deux vitres parallèles dont l'une V est traversée par le rayonnement solaire, l'autre V′ sert de condenseur (2). Dans le modèle n° 5 nous avons cherché à réduire les mouvements tourbillonnaires de l'air humide en plaçant l'évaporateur tout près de la vitre V : des canaux horizontaux disposés en gradins reçoivent l'eau saumâtre, qui descend lentement de l'un à l'autre. La vapeur d'eau s'élève, se condense en partie sur V, puis rencontre les surfaces de condensation formées par deux plaques métalliques P, P′ inclinées vers l'arrière

et placées à l'ombre. L'avantage de cette forme est la possibilité de constituer une toiture d'habitation avec des évaporateurs placés côte à côte, les condenseurs étant abrités par ce toit.



Nous avons mesuré les quantités d'eau distillées journellement par chaque appareil, au cours de l'été 1955. En divisant ces quantités par le volume d'eau distillée le même jour par l'appareil n° 1, on obtient des nombres dont les moyennes sont les suivantes : appareil n° 1, 1,00; n° 2, 0,28; n° 3, 0,47; n° 4, 0,22; n° 5, 0,41. Et si l'on divise ces nombres par les surfaces « utiles » de chaque appareil (projection de la surface de la vitre insolée sur un plan normal aux rayons de midi à l'époque moyenne des mesures), on trouve respectivement les valeurs suivantes : 1,47; 1,53; 1,50; 2,03; 1,38. Ainsi, les rendements des quatre derniers appareils sont, pour une même surface utile, respectivement les 104, 102, 138 et 94/100° du rendement de l'appareil n° 1.

Nos mesures montrent que seul l'appareil n° 4 à tissu absorbant semble présenter un avantage sur les autres modèles. Il convient toutefois de remarquer que pour une même surface « utile », les dimensions de cet appareil (surface des vitres, surface de l'évaporateur), sont supérieures à celles des autres modèles lorsque le soleil est haut. Aux latitudes supérieures à 40° par contre, l'avantage peut reparaître, puisqu'il est alors possible de disposer la vitre V normalement aux rayons solaires.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) Appareil étudié par Maria Telkes (*Ind. and Eng. Chem.*, 45, 1953, p. 1108).

(2) Ce modèle a été imaginé séparément par nous-mêmes et par Maria Telkes aux États-Unis (*Saline water conversion program, Progress Reports*, 1955).

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Calcul et mesure de la susceptibilité magnétique des carbures alléniques.* Note de MM. **Jean Guy**, **Jacques Tillieu**, **Jean Hoarau**, **Marcel Gaudemar** et **Bernard Gross**, présentée par M. Paul Pascal.

1. La mesure des susceptibilités magnétiques de quelques carbures alléniques présente un intérêt théorique pour la vérification des formules déjà utilisées de manière satisfaisante pour les carbures aliphatiques saturés et éthyléniques (1). En plus des valeurs précédemment calculées pour divers types de liaisons C—C et C—H, la prévision théorique nécessite la connaissance de la susceptibilité de la liaison C—C σ à hybridation trigonale-digonale. Avec les coefficients de C. A. Coulson et pour une longueur de liaison prise égale à 1,33 Å, on obtient :

Valeurs molaires $\times 10^6$.

	$-\chi_{zz}$.	$-\chi_z^L$.	$-\chi_{yy}^L$.	$+\chi_{yy}^+$.	$-\chi_{yy}$.	$-\chi$.
Liaison σ—C—C (trigonale-digonale)...	1,95	2,29	3,26	0,53	2,73	2,47

Les autres susceptibilités nécessaires sont :

	$-\chi \times 10^6$ (valeurs molaires).
Électrons 1*s* du carbone	0,15
Liaison σ C—C (tétragonale-tétragonale)	3,10
» σ C—C (tétragonale-trigonale)	3,01
» π C—C (éthylénique)	3,08
» C—H (tétragonale)	4,02
» C—H (trigonale)	3,74

2. Les mesures expérimentales ont porté sur le *n*-butylallène, l'isobutylallène, le *n*-amylallène, le 1.3-diméthylallène, le 1.3-méthyl-éthylallène et le 1.3-méthyl-*n*-propylallène. Elles ont été effectuées à l'aide d'un appareil construit par A. Pacault ([2]), sur des volumes de substance de l'ordre de 1 cm^3, le corps de référence étant l'eau (susceptibilité spécifique de $-0,720.10^{-6}$). L'erreur expérimentale est de l'ordre de 0,5 %.

La confrontation de ces résultats χ_M avec les valeurs calculées χ_{Th} est très satisfaisante, l'écart relatif ε ne dépassant jamais 2,4 % (*voir* tableau).

Valeurs molaires $\times 10^6$.

Carbure.	$-\chi_{Th}$.	$-\chi_M$.	ε %.	$-\chi_A$.	$+\lambda_{allen.}$
Allène	(26,51)	–	–	(30,2)	–
n-butylallène	71,86	73,5	2,23	76,65	3,15
Isobutylallène	71,86	73,6	2,36	77,5	3,9
n-amylallène	83,15	83,6	0,54	88,05	4,45
1.3-diméthylallène	49,47	49,1	0,75	54,7	5,6
1.3-méthyl-éthylallène	60,76	60,9	0,23	66,1	5,2
1.3-méthyl-*n*-propylallène	72,05	72,1	0,07	77,5	5,4

3. Aucune mesure n'ayant déjà été faite sur les carbures alléniques, il convenait de déterminer également l'incrément relatif à ces deux doubles liaisons cumulées. Celui-ci est donné par la différence entre les susceptibilités moléculaires mesurée et déduite de la systématique magnétochimique ([3]), c'est-à-dire par la relation

$$\lambda_{allen} = \chi_M - [\Sigma\chi_C + \Sigma\chi_H + \Sigma\lambda_{CH_2}] = \chi_M - \chi_A$$

$$(\chi_C = -7,4.10^{-6};\ \chi_H = -2,0.10^{-6};\ \lambda_{CH_2} = -0,85.10^{-6}).$$

Il semble exister une légère variation de l'incrément allénique suivant que les carbures possèdent ou non un groupement $=CH_2$ terminal.

Il convient surtout de remarquer que cet incrément est voisin de l'incrément éthylénique ($\lambda = +5,5.10^{-6}$) et ce fait est bien prévu par le calcul théorique effectué à partir des seuls moments d'inertie électroniques (termes de Langevin).

([1]) J. Guy et J. Tillieu, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 382; **242**, 1956, p. 1279.

([2]) *Ann. Chim.*, 1946, p. 527.

([3]) P. Pascal, A. Pacault et J. Hoarau, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1078 A. Pacault, N. Lumbroso et J. Hoarau, *Cahiers de Physique*, **43**, 1953, p. 54.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Densité de grains de traces de protons dans les émulsions nucléaires diluées.* Note (*) de M. **Georges Philbert**, transmise par M. Frédéric Joliot.

La densité de grains en fonction de la perte d'énergie dans l'halogénure est représentée d'une manière satisfaisante par une équation de la forme

$$dN/dR = c\{1 - \exp[-b(dE/dR)^{1/2} - a^{1/2}]\};$$

proposée par Morand et van Rossum.

La densité de grains est une grandeur caractéristique des traces dans les émulsions nucléaires. Elle est liée à l'ionisation provoquée par les particules chargées. Sa connaissance présente un intérêt pour la théorie de la formation de l'image photographique et, au point de vue des applications, pour la détermination de la nature des particules.

La valeur de la densité de grains des traces en fonction de l'énergie a été déterminée d'une manière précise pour diverses particules dans le cas des émulsions G_5 et G_2 normales. Nous avons étendu ces déterminations aux traces de protons dans les émulsions C_2 et E_1 diluées.

Les plaques ont été exposées aux neutrons de la réaction $Be^8(d, n)B^9$ causée par les deutons de 6,8 MeV sortant du cyclotron du Collège de France.

Elles ont été développées avec un révélateur de formule ID 19 ou avec un révélateur à l'amidol acide (formule classique). Les traces de protons de recul faisant dans l'émulsion vierge un angle inférieur à 5° avec le plan de l'émulsion ont été retenues pour les mesures.

1. Résultats. — A. *Densité de grains en fonction du parcours restant.* — La figure 1 reproduit les courbes donnant la densité de grains en fonction du parcours restant pour les différents types d'émulsion. Nous en avons déduit les rapports de densité de grains dN/dR (dR est l'élément de longueur de trace) pour deux énergies E égales à 6,8 et 2,1 MeV, correspondant à des parcours restants de 280 et 40 μ dans les émulsions C_2 et E_1 normales. Pour les émulsions diluées 2 × et 4 × les valeurs des parcours restants aux différentes énergies sont données par Lees, Morrisson et Rosser (1) et L. Vigneron et G. Philbert (2); pour les émulsions diluées 8 × une extrapolation de ces résultats a été utilisée.

Les rapports $dN/dR(6,8\,MeV)/dN/dR(2,1\,MeV)$ (tableau) donnent une caractéristique concrète de la forme des courbes.

Émulsion	C_2 nor.	C_2 2 ×.	C_2 4 ×.	C_2 8 ×.	E_1 nor.	E_1 2 ×.
$dN/dR(6,8\,MeV)/dN/dR(2,1\,MeV)$...	0,61	0,51	0,52	0,53	0,46	0,48

Aux erreurs expérimentales et statistiques près ($\pm 5\,\%$) ces rapports sont les mêmes pour un type d'émulsion donné. Il y a cependant une discordance pour l'émulsion C_2 normale.

B. *Nombre de grains sur les fins parcours.* — Nous avons comparé deux à deux les émulsions de dilutions différentes développées de la même façon. Soit N les nombres de grains sur la longueur de trajectoire correspondant à la variation d'énergie de 6,8 à 0 MeV. Nous obtenons $N_{2\times}/N_{n\,r}=0,72$ (1), $N_{4\times}/N_{2\times}=0,71$ (2) pour les émulsions C_2, $N_{2\times}/N_{nor}=0,77$ (3) pour les émulsions E_1.

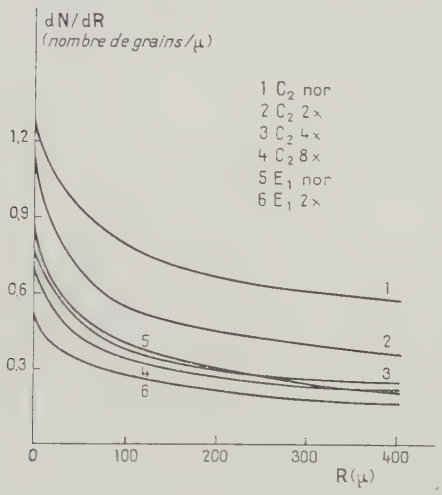


Fig. 1. Développements.

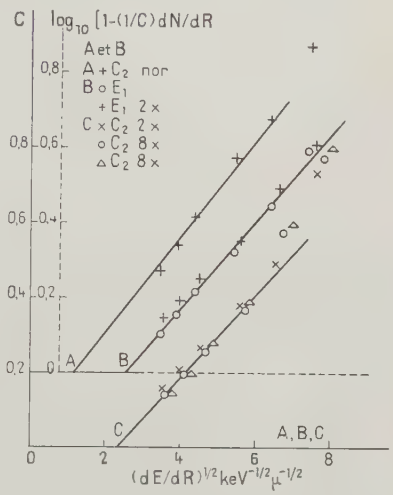


Fig. 2.

Emulsions E_1 : Amidol., 60 mn
« C_2 : ID 19 + 2 parties eau : 15 mn (C_2 nor) — 25 mn (C_2 2×) — 30 mn (C_2 4×)
ID 19 + 1 partie eau : 45 mn (C_2 8×).

Qualitativement ces résultats s'interprètent ainsi : la densité de grains est liée à la perte d'énergie de la particule par unité de longueur dans les cristaux de l'halogénure. Dans deux émulsions de compositions différentes, sur des parcours correspondant à des énergies initiales et finales égales, les nombres de grains doivent être proportionnels aux longueurs parcourues dans l'halogénure. Pour les protons de 6,8 MeV les rapports de celles-ci, calculées d'après la composition de l'émulsion sont 0,79 (émulsions 2× et normale), et 0,72 (émulsions 2× et 4×). Les valeurs (2) et (3) sont en accord avec ces nombres. La discordance observée pour (1) est probablement due à un comportement spécial de l'émulsion C_2 normale.

C. *Application à la détermination de la nature des particules.* — Des courbes représentant la densité de grains en fonction du parcours on peut déduire les conditions de détermination de la nature des particules ayant provoqué la trace. Ainsi, avec une émulsion C_2 4× développée en 30 mn dans un révélateur ID 19, il est possible de distinguer un proton d'une particule α s'ils ont un parcours supérieur à 130 μ.

2. Interprétation. — Morand et van Rossum (3) ont montré que la densité

de grains dN/dR (où N est le nombre de grains sur la longueur restante R de la trace) s'expriment en fonction de dE/dR par une relation de la forme

$$\frac{dN}{dR} = c\left\{1 - \exp\left[-b\left(\frac{dE}{dR}\right)^{\frac{1}{2}} - a^{\frac{1}{2}}\right]\right\},$$

où a, b, c sont des constantes de signification physique simple. a est la perte d'énergie minima que doit subir la particule pour qu'un grain soit développable; b un facteur d'efficacité lié à la possibilité pour les électrons d'ionisation de créer un germe développable; c est la valeur de dN/dR pour dE/dR très grand; c a été pris égal à $(dN/dR)_0$, — limite de dN/dR pour $R = 0$. Les relations du tableau suggèrent que les constantes a sont à peu près égales pour les émulsions C_2 2 ×, C_2 4 × et C_2 8 × d'une part, pour les émulsions E_1 d'autre part, et qu'il en est de même, dans les conditions de développement indiquées, pour les constantes b.

Effectivement les fonctions $\log_{10}[1-(1/c)\ dN/dR]$ de $(dE/dR)^{1/2}$ sont linéaires, jusqu'à $(dE/dR) \approx 25$ keV μ^{-1} pour les émulsions C_2, jusqu'à $dE/dR \approx 50$ keV μ^{-1} pour les émulsions E_1; a et b s'obtiennent graphiquement; $a \approx 5,3$ keV μ^{-1}, $b \approx 0,27$ pour les émulsions C_2; — $a \approx 6,5$ keV μ^{-1}, $b \approx 0,26$ pour les émulsions E_1. D'après Morand et Van Rossum $a \approx 1,15$ keV μ^{-1} pour les émulsions C_2 nor. Nous obtenons nous-même $a \approx 1,4$ keV μ^{-1}, notre détermination étant d'ailleurs moins précise. L'émulsion C_2 nor paraît donc sensible à des ionisations auxquelles les émulsions C_2 diluées sont insensibles. D'autre part, les développements que nous avons utilisés pour les émulsions d'un même type (C_2 ou E_1) étant ou identiques, ou tout au moins de force assez comparable, il se déduit de nos résultats que la constante b est insensible ou peu sensible à la dilution.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) *Proc. Phys. Soc.*, **66**, 1953, p. 13.
(2) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1675.
(3) *Congrès de Bristol*, (1950).

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Interactions électromagnétiques des mésons* μ *aux grandes profondeurs — création directe de paires d'électrons.* Note (*) de M^me^ **Madeleine Avan** et M. **Louis Avan**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

La mesure de la section efficace $(\sigma_T)_\mu$ de création directe de paires par les mésons μ dans les émulsions nucléaires exposées sous terre se rattache au problème de l'interaction électromagnétique des mésons μ (théorie de Bhabha, approximation de Born)

A — 300 m d'eau $(\sigma_T)_\mu = (0,72 \pm 0,16).10^{-25}$ cm² par noyau d'émulsion;

A — 580 m d'eau $(\sigma_T)_\mu = (0,92 \pm 0,22).10^{-25}$ cm² par noyau d'émulsion.

En première approximation, on peut distinguer théoriquement deux types de triplets, suivant l'énergie ($E_T = E^- + E^+$) de la paire émise (1).

Type A : Paires de faible énergie :

$$m_e c^2 \quad E^-, E^+ \quad m_e c^2 \gamma,$$

où $\gamma = (1 - \beta^2)^{-\frac{1}{2}}$ se rapporte au méson μ incident.

La section efficace $\sigma_A = (28/27\pi)(r_0 Z/137)^2 \operatorname{Log}^3\gamma$ a été calculée par Bhabha à partir de la méthode des photons virtuels de Williams-Weizsäcker.

Type B : Paires de grande énergie :

$$m_e c^2 \gamma \ll E^-, E^+ \ll m_\mu c^2 \gamma,$$

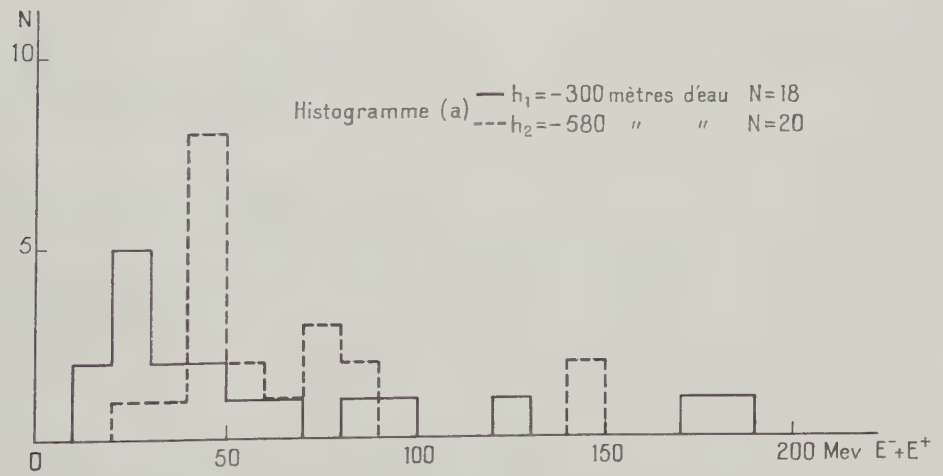
$$\sigma_B = \frac{1}{3\pi}\left(\frac{r_0 Z}{137}\right)^2 \operatorname{Log}^2\gamma.$$

Pour des mésons μ primaires de 100 BeV, σ_A/σ_B est voisin de 100. La contribution du processus B est donc théoriquement négligeable.

Des méthodes d'intégration plus précises, à partir de la section efficace différentielle de Bhabha, ont permis à Block, King et Wada d'obtenir une expression plus exacte et plus générale de la section efficace, valable quelle que soit l'énergie $E_T = E^- + E^+$ de la paire créée (2), soit

$$\sigma_1 = \frac{28}{27\pi}\left(\frac{r_0 Z}{137}\right)^2 \left[\operatorname{Log}^3\gamma - \frac{44}{7}\operatorname{Log}^2\gamma + \left(\frac{54}{7} + \frac{88}{7}\operatorname{Log}2 - 3\operatorname{Log}^2 2\right)\operatorname{Log}\gamma \right.$$
$$\left. - \frac{54}{7} - \frac{54}{7}\operatorname{Log}2 + \frac{44}{7}\operatorname{Log}^2 2 + 2\operatorname{Log}^2 2 + \ldots\right].$$

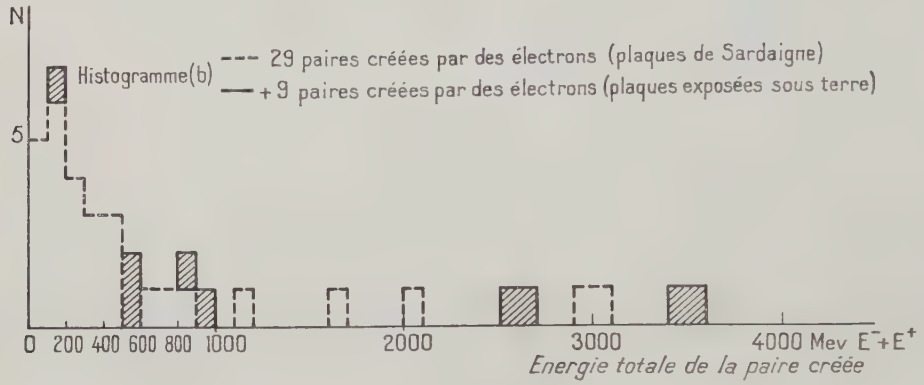
Les conditions expérimentales ont été décrites dans (3). L'histogramme (*a*), relatif à 18 triplets du niveau $h_1 = -300$ m d'eau et à 20 triplets du niveau



$h_2 = -580$ m d'eau, représente la distribution des énergies totales $E^- + E^+$ des paires créées, mesurées par diffusion coulombienne multiple. Nous avons exclu

de cette statistique neuf autres triplets, relevés au cours du même dépouillement et dont le primaire, identifié par mesure de diffusion coulombienne ou caractérisé par son origine (branche de paire) est un électron.

L'histogramme (*b*) se rapporte à 38 paires créées par des électrons : 9 sous terre et 29 (émis suivant une branche de paire) dans les émulsions de l'envol de Cagliari (⁴).



La comparaison des deux histogrammes montre :

1° que les paires créées par les mésons μ sont concentrées dans la région de faible énergie suivant les prévisions théoriques de Bhabha ;

2° que le nombre de paires créées dans la bande d'énergie de zéro à 200 MeV par des électrons extrêmement relativistes non identifiables, en plus des neuf cas signalés précédemment, est très faible.

D'autre part, quatre exemples seulement de pseudo-triplets ont été enregistrés, où la distance latérale r de l'origine de la paire à la trajectoire du primaire est d'ailleurs supérieure à 10 μ. La probabilité de conversion d'un photon au voisinage de la trajectoire du méson μ et à l'intérieur des limites de résolution spatiale du microscope (pseudo-triplets non résolubles) apparaît donc expérimentalement négligeable.

Les 18 triplets du niveau $h_1 = -300$ m d'eau correspondent à une longueur totale de mésons μ relativistes (y compris 5 % au maximum d'électrons, de protons et de mésons π relativistes non discernables) :

$\Sigma L = (3100 \pm 90)$ cm, pour $S = 68$ cm² de surface d'émulsion dépouillée.

Le libre parcours moyen est

$$\lambda = (171 \pm 44) \text{ cm d'émulsion } G_5$$

et la section efficace :

$$(\sigma_I)_\mu = (0,72 \pm 0,16).10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ par noyau d'émulsion} \qquad (Z \text{ efficace} = 22,1).$$

L'erreur indiquée donne la « figure de mérite » au sens de Fisher ; à cette erreur s'ajoute l'erreur d'extrapolation sur la longueur ΣL. Nous avons effec-

tivement mesuré le flux de mésons μ sur une surface $s = 2$ cm^2 :

$$(\Sigma L)_s = 90,5 \text{ cm} \quad (^3).$$

De même au niveau $h_2 = -580$ m d'eau les 20 triplets correspondent à $\Sigma L = (2625 \pm 75)$ cm pour $S = 300$ cm^2

$$\lambda = (131 \pm 31) \text{ cm},$$
$$(\sigma_1)_\mu = (0,92 \pm 0,22)\, 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ par noyau d'émulsion.}$$

Les valeurs théoriques correspondantes sont, compte tenu des corrections d'ordre supérieur de Block, King et Wada (^{2}) et du spectre d'énergie des mésons μ (^{3}) :

à -300 m d'eau $\sigma = 0,60 . 10^{-25}$ cm^2;

à -580 m d'eau $\sigma = 0,82 . 10^{-25}$ cm^2.

L'utilisation de l'approximation de Born doit introduire une surestimation de la section efficace théorique lorsque les paires créées sont de faible énergie. La comparaison des valeurs expérimentales et théoriques s'oppose seulement à ce que cette surestimation ait une grande amplitude, conformément aux prévisions théoriques de Bethe et Maximon (^{5}).

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) H. J. Bhabha, *Proc. Roy. Soc.*, A. **152**, 1935, p. 559.
(2) M. M. Block, D. T. King, W. W. Wada, *Phys. Rev.*, **96**, 1954, p. 1627.
(3) L. et M. Avan, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1122.
(4) M. et L. Avan, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1372; **241**, 1954, p. 1284.
(5) H. Davies, H. A. Bethe, L. C. Maximon, *Phys. Rev.*, **93**, 1954, p. 788.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dosages par effet Raman et équilibres de formation de l'ion* NO_2^+ *dans les mélanges binaires* HNO_3—H_2SO_4. Note (*) de M^me^ **Suzanne Fénéant** et M. **Jean Chédin**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans un travail déjà ancien (1) l'un de nous avait déterminé, par spectrophotométrie Raman, l'intensité d'émission de la raie $\Delta\nu = 1400$ cm^{-1} [que l'on sait maintenant être caractéristique de l'ion NO_2^+ (2)] par les mélanges HNO_3—H_2SO_4, et par suite la quantité d'ions nitronium qu'ils contiennent. Les différences existant entre l'ancienne et l'actuelle série de mesures tiennent selon toute vraisemblance à une erreur de composition de la solution témoin des anciennes mesures : mélange 5 g HNO_3 — 95 g H_2SO_4 (jusqu'à 10 % de HNO_3 en poids, cet acide est transformé de façon quasi complète en NO_2 dans les mélanges).

Soit un mélange constitué par c grammes HNO_3 et $(100 - c)$ grammes H_2SO_4. Nos mesures ont donné la quantité c' grammes de HNO_3 transformé qu'il contient, la quantité de NO_2^+ est donc $c' 46/63$.

Le tableau I donne les valeurs de c' en fonction de c. Dans ce même tableau,

a et b sont les nombres de molécules-grammes de HNO_3 et H_2SO_4 dont le mélange a donné 1 l, à 20° C., de solution à c % HNO_3, n est le nombre d'ions-grammes de NO_2^+ par litre, calculé à partir de c'.

La réaction (I)

$$(I) \qquad HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\,HSO_4^- + NO_2^+ + H_3O^+$$

proposée par Bennett et ses collaborateurs ([3]) sur examen de résultats de cryoscopie portant sur les solutions *diluées* de HNO_3 dans H_2SO_4 ne peut pas, à elle seule, expliquer quantitativement les résultats obtenus dans le domaine des solutions concentrées en HNO_3. Prenons par exemple, le cas d'un mélange à 90 % HNO_3 (concentration pondérale) (*voir* tableau I). Pour 1,60 mol g H_2SO_4 par litre, il se produit 1,64 ion-g NO_2^+. Or la réaction (I) permettrait d'en former au maximum 0,80.

Tableau I.

c.	c'.	a.	b.	n.	x_1.	x_2.	K_1.	$K_2.10^3$.
0.....	0,0	0,00	18,73	0,00	0,00	0,00	–	–
10.....	0,9	2,98	17,27	2,95	2,95	0,00	–	–
20.....	14,7	5,92	15,23	4,35	4,34	0,01	21,5	15,5
30.....	15,5	8,71	13,07	4,50	4,40	0,10	22,5	14,9
40.....	15	11,38	10,97	4,27	3,93	0,34	22,9	16,1
50.....	14,0	13,90	8,94	3,87	3,23	0,66	22,1	15,3
60.....	12,7	16,30	6,99	3,45	2,43	1,02	21,8	14,8
70.....	11,2	18,52	5,10	2,96	1,56	1,40	22,0	15,5
80.....	9,1	20,61	3,31	2,34	0,75	1,59	23,0	15,2
90.....	6,6	22,41	1,60	1,64	–	–	–	–
100.....	2,8	24,00	0,00	0,67	–	–	–	–

On est donc conduit à écrire une deuxième réaction (II) dans laquelle *une* seule molécule de H_2SO_4 fait apparaître un ion NO_2^+ :

$$(II) \qquad 3\,HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + NO_2^+ + 2\,HNO_3.H_2O$$

dans laquelle l'eau est fixée sous forme du demi-hydrate dont il a été démontré, par cryoscopie, qu'il existe dans les acides nitriques très concentrés ([4]).

On peut penser que (I) (équation de Bennett) intervient surtout dans les binaires riches en H_2SO_4, (II) au contraire, dominant dans ceux qui contiennent beaucoup d'acide nitrique. Ces deux équations, avec deux constantes d'équilibre K_1 et K_2, devraient donc permettre une représentation quantitative satisfaisante dans tout le domaine des concentrations. Supposons qu'elles se produisent respectivement x_1 et x_2 fois vers la droite dans un mélange formé par $a(HNO_3)$ et $b(H_2SO_4)$; $(x_1 + x_2 = n)$.

La loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{(x_1+n)^2 n x_1}{(a+2x_1-3n)(b-x_1-n)^2} = K_1 \quad (\text{mole l}^{-1}),$$

$$\frac{(x_1+n)n(n-x)}{(a+2x_1-3n)^3(b-x_1-n)} = K_2 \quad (\text{mole}^{-1}\,\text{l}).$$

Par un calcul simple de variation des constantes K_1 et K_2 on a pu trouver pour chaque concentration c, un nombre x_1 (d'où $x_2 = n - x_1$) tel que les valeurs correspondantes de K_1 et K_2 présentent dans tout le domaine de concentration une constance très satisfaisante (tableau I). En sorte que les réactions (I) et (II), avec $K_1 \# 22$ et $K_2 \# 15 . 10^{-3}$ donnent une bonne description quantitative des résultats.

Nous remarquons que pour $c = 90\,\%$, les calculs ne sont plus possibles car $n > b$. Toufefois la différence (0,04, d'ailleurs inférieure à l'imprécision des mesures) s'expliquerait aussi par le fait que les 90 g de HNO_3 amènent eux-mêmes, du fait de l'autoprotolyse $2HNO_3 = NO_3^- + NO_2^- + H_2O$, une très faible quantité de NO_2^+ qui s'ajoute à celui résultant de l'équation (II). On rappelle que dans HNO_3 pur, on peut estimer à 1,5-2 % le nombre de molécules HNO_3 ainsi dissociées en ions.

Ces résultats indiquent une fois de plus, que dans ces liquides dont la constante diélectrique est certainement élevée, le comportement des ions et molécules qui les constituent est voisin de l'idéalité.

Des considérations précédentes, il ressort que la fraction moléculaire d'acide nitrique qui subsiste dans l'état NO_2OH dans un mélange de $a[HNO_3]$ avec $b[H_2SO_4]$ est

$$\gamma_N = \frac{a - x_1 - 3x_2}{a + b + x_1 - x_2}.$$

Cette fraction doit donc être sensiblement égale à l'activité $(p/p_0)_{HNO_3}$ de l'acide nitrique dans ce mélange, p et p_0 étant la pression partielle sur le mélange et la tension de vapeur de HNO_3 pur, à la même température. Nous ne disposions pour les tensions de vapeur des mélanges que de valeurs mesurées à 0° C([5]) alors que les mesures spectrophotométriques sont faites vers 20-25°. La comparaison ci-dessous entre γ_N calculé à partir des valeurs du tableau II et $(p/p_0)_{HNO_3}$, pour les différentes concentrations étudiées est satisfaisante dans l'ensemble, malgré l'écart de température qui a été signalé :

Tableau II.

C (% en poids HNO_3)	30.	40.	50.	60.	70.	80.
γ_N (déduit des mesures Raman) (25°C)	0,15	0,25	0,34	0,44	0,54	0,65
$\left(\frac{p}{p_0}\right)_{HNO_3}$ (0°C)	0,12	0,24	0,36	0,47	0,58	0,70

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) J. Chedin, *Ann. Chim.*, 8, 1937, p. 243.
(2) C. K. Ingold, D. J. Millen et H. C. Poole, *Nature*, 158, 1946, p. 480.
(3) G. N. Bennett, J. C. D. Brand et Gwyn Williams, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 869.
(4) R. J. Gillespie, E. D. Hughes et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2552.
(5) Vandoni, *Mémor. Serv. Chim. Etat*, 31, 1944, p. 87.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation de complexes moléculaires entre le pyrrole, le benzènethiol, le phénol, les alcools et les monohalogénoalcanes.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien** et M. **Pierre Dizabo**, présentée par M. Paul Pascal.

A la suite d'une étude expérimentale de l'influence de la pression sur la fréquence de valence $\nu_{(OH)}$ du butanol dissous dans différents solvants — entre autres le 2.3-diméthyl butane, le toluène, le bromure et l'iodure de *n*-propyle —

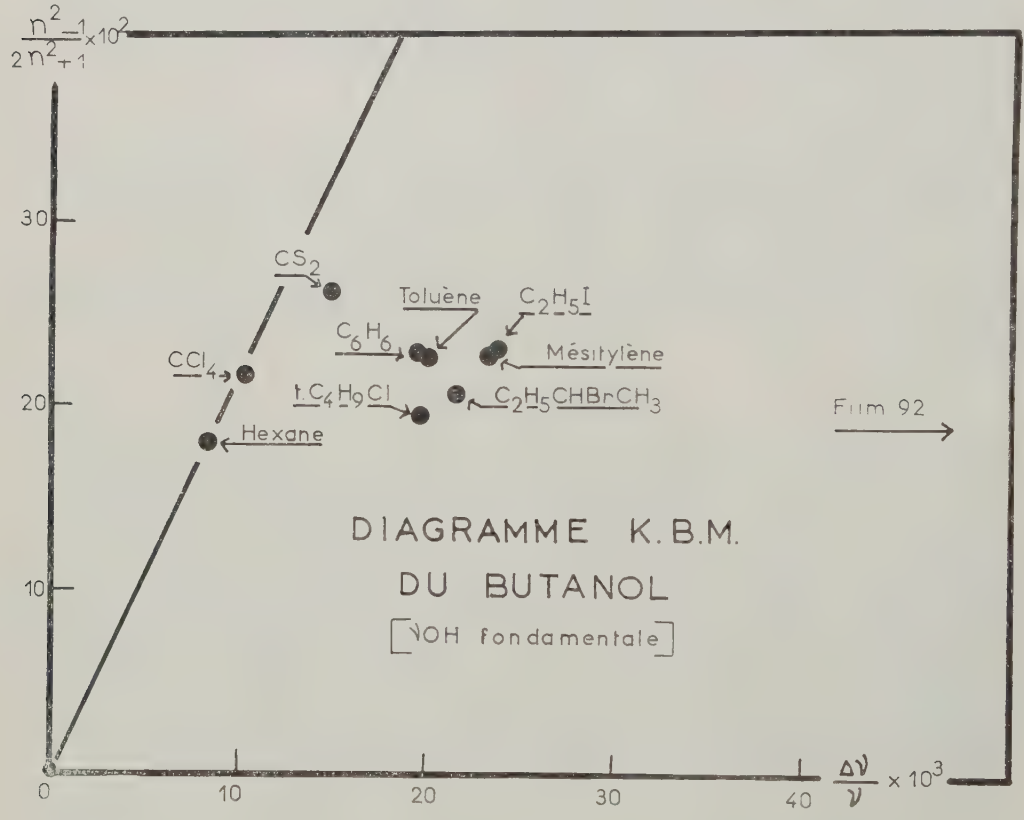


Fig. 1.

Fishman et Drickamer ont attribué à des forces de van der Waals les diminutions de fréquence qu'ils ont observées (1).

Pour le diméthylbutane, solvant inerte, on a pu montrer, contrairement à ce qu'ont écrit ces auteurs, que la théorie de Kirkwood-Bauer-Magat (K. B. M.) (2) permet de rendre compte de cette variation de fréquence avec la pression (3).

En outre, si l'on trace le graphique K. B. M. représentant la relation

$$\frac{\nu_{gaz} - \nu_{solution}}{\nu_{gaz}} = \frac{\Delta\nu}{\nu_{gaz}} = C\,\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

(n, indice de réfraction) (*fig.* 1), on constate que la position des points correspondant aux monohalogénoalcanes est voisine de celle des points se rapportant aux solvants benzéniques. Parallèlement, les graphiques K. B. M. du méthanol, du phénol, du pyrrole et du benzènethiol (4) montrent que, pour ces différents solutés, il en est de même.

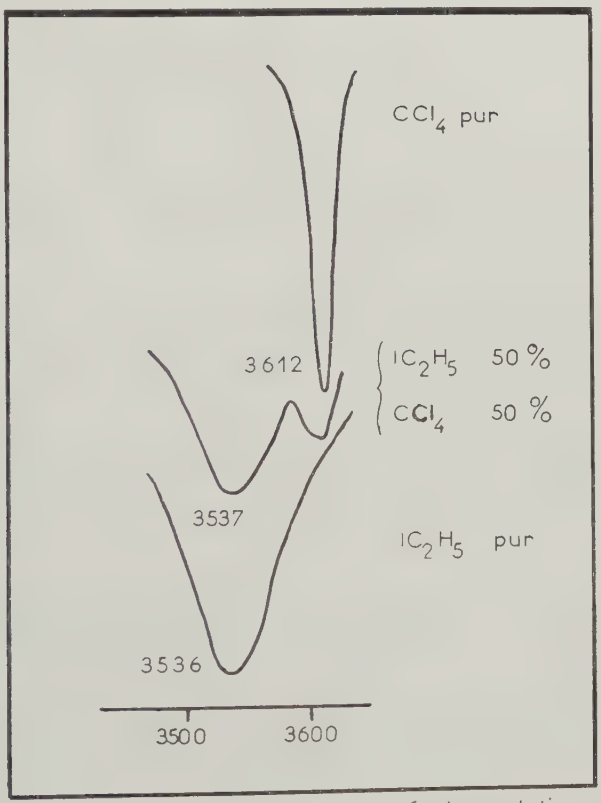


fig:2 Courbe d'absorption du phénol en solution
bande νOH

On est ainsi conduit à penser que ces solvants, tout comme le benzène, sont aptes à former des complexes moléculaires par l'intermédiaire des groupements OH, NH, SH. Cette hypothèse a été vérifiée par la méthode des solvants mixtes (5) ainsi que le montre, par exemple, la figure 2 pour le phénol et l'iodure d'éthyle (4).

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) E. Fishman et H. D. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 548.

(2) M. L. Josien et J. Lascombe, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 51 et *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 162.

(3) M. L. Josien, J. Lascombe et N. Fuson, *J. Chem. Phys.*, 1956 (sous presse).

(4) Le détail de cette étude sera publié ultérieurement.

(5) M. L. Josien, G. Sourisseau et C. Castinel, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1539.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Substitution d'hydrocarbures aromatiques au moyen du radical peroxyde ascorbique.* Note de M. **Pierre Douzou**, présentée par M. René Fabre.

Les oxydations radiochimique (1) et photochimique (2) de l'acide ascorbique révèlent l'existence et le rôle du radical $AHO_2^{\cdot}$, issu de la réaction du radical $AH^{\cdot}$ avec l'oxygène. On peut mettre en évidence l'absorption de ce gaz au cours de toutes opérations ayant pour résultat de produire des radicaux $AH^{\cdot}$.

La lumière, les ions de métaux lourds, concourent à la formation d'un véritable réactif, dont on a étudié le rôle vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques à atomes d'hydrogène labiles.

On a effectivement obtenu : les transformations de benzène en phénol, d'acide benzoïque en acides ortho, méta et para-hydroxybenzoïques, de phénylalanine en tyrosine (transformée à son tour en dioxyphénylalanine).

Voici dans quelles conditions furent réalisées ces transformations :

Le composé à substituer étant en excès par rapport à l'acide ascorbique (10^{-2} M pour le premier, 5.10^{-3}-10^{-3} M pour le second) on peut produire les radicaux $AH^{\cdot}$ par addition d'ions de métaux lourds du type Z^{n+1} (Cu^{2+}, Fe^{3+}, ...) dont la concentration n'excède pas 5.10^{-6} M.

La vitesse des réactions est fonction du pH et de la température. Les valeurs optima respectives sont notamment : 4-5, 40° C pour la substitution de l'acide benzoïque, 7-8, 35-40° C pour la formation de tyrosine.

Dans ces conditions, on peut isoler, 2-3 h après le début de la réaction, les composés formés, par chromatographie sur papier. Les solutions d'acide benzoïque sont au préalable épuisées par l'éther. La solution obtenue est évaporée sous vide, le résidu étant repris par l'alcool. Les solutions de phénylalanine sont concentrées sous vide.

Il semble que le mécanisme des substitutions soit le suivant :

Le radical $HO_2^{\cdot}$ ($^{-}O_2^{\cdot}$ au voisinage de la neutralité) provoquerait la formation d'un hydroperoxyde : $X^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow XO : OH$ ($X^{\cdot}$ pourrait résulter de la réaction de l'hydrocarbure XH et du radical $HO_2^{\cdot}$).

Enfin

$$XO : OH + AH^{\cdot} \rightarrow \underline{XOH} + A + OH^{\cdot}.$$

Ces hypothèses sont fondées sur le rôle pro-oxydant de l'acide ascorbique sur les terpènes (transformation immédiate de limonène en carvéol), ainsi que sur la fission homolytique du peroxyde d'hydrogène provoquée par les radicaux $AH^{\cdot}$.

Quant aux rendements obtenus, ils sont assez élevés, atteignant 50 % dans le cas de l'acide benzoïque, 30 % dans le cas de la phénylalanine (valeurs calculées en tenant compte du rapport de concentration des composés en présence, ainsi que du mécanisme d'oxydation proposé). Ils peuvent être améliorés en opérant sous atmosphère d'oxygène.

La nature des composés obtenus, identiques à ceux qui résultent du métabolisme, les conditions expérimentales, permettent de supposer l'efficacité biochimique du réactif contenant les radicaux $AH^{\cdot}$ et $AHO_2^{\cdot}$.

Enfin, on peut assimiler ces réactions à une auto-oxydation dont l'action directrice contraste avec le caractère habituellement incertain de celle-ci.

Il semble que l'on puisse réaliser des substitutions identiques à celles que l'on vient de décrire, sur des hydrocarbures polybenzéniques comme l'anthracène et certains stérols. Signalons enfin que les orthophénols (pyrocatéchol, adrénaline, etc.) présentant des caractéristiques photochimiques voisines de celles de l'acide ascorbique, on peut prévoir l'existence d'une série de radicaux peroxydes très actifs.

(1) Barr-King, *J. Amer. Chem. Soc.*, février 1956.

(2) P. Douzou et D. Gallon, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 3132.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure moléculaire de la cellulose* II. Note de M^lle^ **Thérèse Petitpas** et M. **Jacques Mering**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Contrairement à l'opinion admise jusqu'ici, la modification structurale de la cellulose I en cellulose II ne se limite pas à un réarrangement des chaînes. La configuration de la chaîne est également modifiée par une rotation des anneaux glucose.

Il est généralement admis que la cellulose I (native) et la cellulose II (mercerisée) ne diffèrent que par l'arrangement mutuel des chaînes. Les chaînes elles-mêmes sont supposées inchangées et conformes au modèle de K. H. Meyer et L. Misch (1) établi sur la cellulose I (*fig.* 2 *a*). Cette conception s'avère inexacte.

Une cellulose régénérée par saponification d'un acétate fortement étiré fournit une forme particulièrement bien orientée de cellulose II. Les diagrammes de diffraction des rayons X ne présentent pas de phénomène gênant d'étalement et de recouvrement de strates. Aussi nous avons pu mesurer les intensités des réflexions discrètes réparties en huit strates en

utilisant la méthode d'équi-inclinaison. Ces intensités ont permis de calculer, par la méthode de transformée de Bessel ([2]) la section méridienne de la fonction de répartition des distances interatomiques $P(r, y)$ ([3]). Les figures 1 *a* et 1 *b* représentent la forme du produit $2\pi r P(r, y)$.

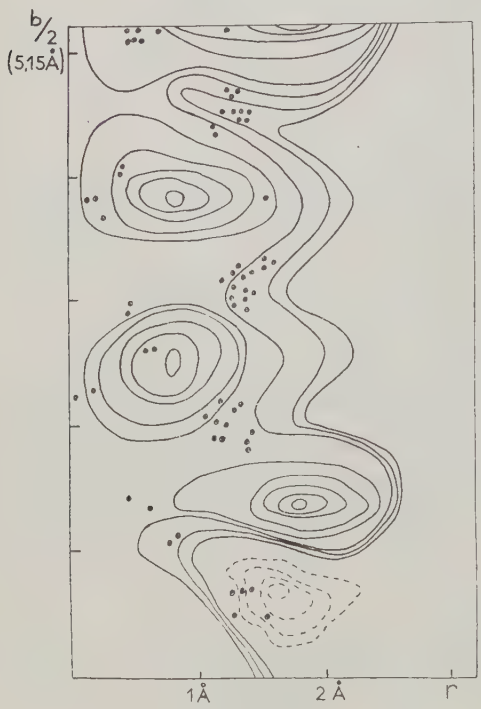


Fig 1a

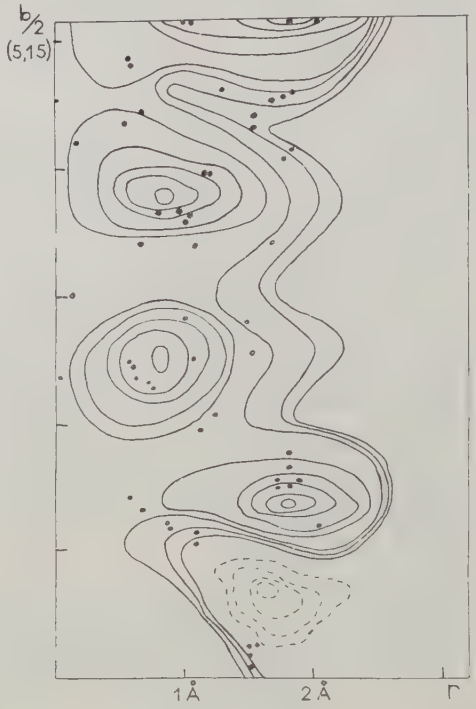


Fig. 1b

Notre problème étant celui de la structure *d'une chaîne*, la représentation est limitée aux distances radiales inférieures à 2,3 Å de façon à éliminer les effets de superposition des distances intermoléculaires. Les points portés sur la figure 1 *a* représentent les extrémités des vecteurs distances correspondant au modèle idéal de K. H. Meyer et L. Misch ([1]). On voit qu'il y a désaccord pour la majorité des points, ceux-ci étant situés dans les « creux » de la distribution expérimentale. (Les lignes en pointillé représentent un creux.) On remarque que les maxima expérimentaux se situent approximativement à des niveaux multiples du quart de la demi-période, $b/2$.

Ce résultat suggère pour la cellulose II une autre configuration de la chaîne (*fig.* 2 *b*) très proche de celle suggérée par P. H. Hermans, J. de Booys et Chr. Maan ([4]), comme une des possibilités stériques d'arrangement des anneaux de glucose. Les points portés sur la figure 1 *b* correspondent aux vecteurs distances de ce deuxième modèle quelque peu idéalisé. On voit que le désaccord flagrant disparaît.

Le travail de K. H. Meyer et L. Misch (4) laisse peu de doute sur la validité de leur modèle de chaîne de la cellulose I. Notre conclusion est donc que la mercerisation de la cellulose ne se limite pas à un réarrangement des chaînes : la configuration de chaque chaîne passe de la forme de K. H. Meyer et L. Misch (4) à celle que l'on peut appeler de P. H. Hermans (4).

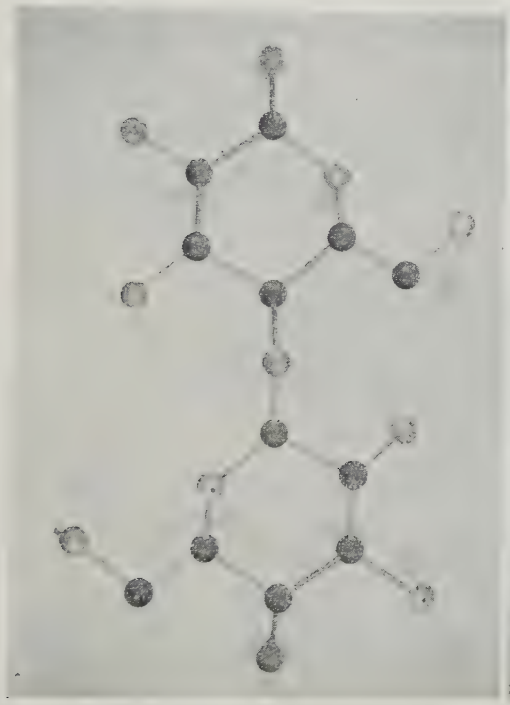


Fig. 2 *a*.

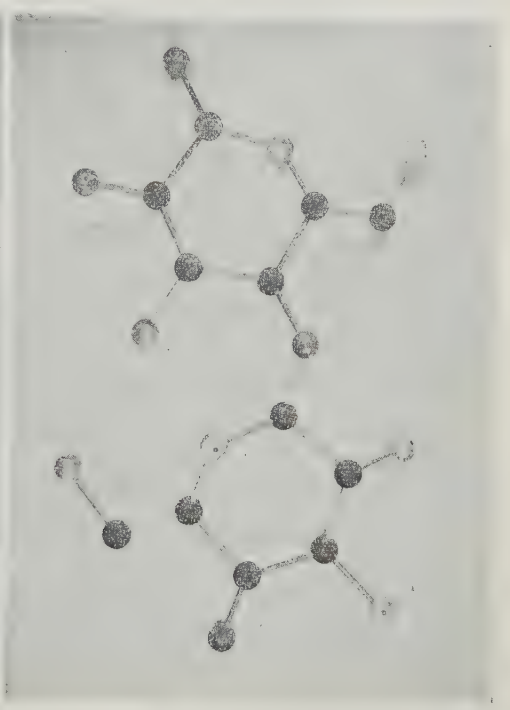


Fig. 2 *b*.

On peut faire les remarques suivantes :

1° Le passage de la forme I à la forme II se fait par rotation des anneaux de glucose autour des liaisons glucosidiques.

2° Les formes I et II représentent les arrangements les plus « plats » compatibles avec l'encombrement van der Waals des anneaux et la période de 10,3 Å.

3° Dans la forme I tous les (OH) sont disponibles pour la formation de ponts d'hydrogène intermoléculaires; dans la forme II au moins un (OH) (groupe 3) doit être bloqué par la chélation avec l'oxygène du cycle voisin. Cette circonstance peut expliquer la plus faible cohésion du réseau de la cellulose II mise en évidence par sa plus grande accessibilité à la soude (5).

Ajoutons que l'accord entre le modèle II et l'expérience (*fig.* 1 *b*) n'est pas tout à fait satisfaisant. On peut être tenté d'affiner le modèle. Il semble

préférable de ne pas surestimer la signification quantitative de la distribution expérimentale obtenue. En effet, l'utilisation exclusive des *réflexions discrètes* constitue toujours une approximation dans la description d'un arrangement à faible distance. (Confusion entre l'ordre à grande distance et celui à faible distance.) Cette approximation est acceptable dans les cristaux bien formés. Elle l'est beaucoup moins dans un corps à organisation médiocre comme la cellulose. Dans ce cas l'utilisation d'une photométrie *continue* nous paraît nécessaire. Nous y reviendrons dans une prochaine publication.

Dès maintenant nous pouvons admettre la deuxième configuration pour la cellulose II. Cette configuration est la plus compatible avec la distribution des intensités des taches.

(1) *Helv. Chim. Acta*, 20, 1937, p. 232.
(2) C. H. Mac Gillavry et E. M. Bruins, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 156.
(3) M. Oberlin et J. Mering, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1046.
(4) *Kolloid. Z.*, 102, 1943, p. 169.
(5) J. Chedin et A. Marsaudon, *Die Makr. Chem.*, 15, 1954, p. 115 et 20, 1956, p. 57.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique de cristallisation partielle du polychlorure de vinyle*. Note (*) de M. **André Kovacs**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On montre que le polychlorure de vinyle n'est pas en équilibre métastable au-dessus de sa température de transition vitreuse, et l'on étudie la cinétique de l'accroissement de la densité due au réarrangement moléculaire.

Le polychlorure de vinyle (P. C. V.) se présente en général comme un matériau amorphe. Son spectre X révèle de larges bandes qui caractérisent une structure liquide. Cependant, lorsqu'il est plastifié, ou orienté par étirage, on peut mettre en évidence une organisation cristalline partielle (1), (2).

La variation du volume spécifique en fonction de la température montre une zone de transition vitreuse vers 80° C, ce qui laisse prévoir une température de fusion de l'ordre de 250° C (3); cette dernière est inaccessible par suite de la décomposition rapide de ce corps au-dessus de 180° C.

Or, si les conditions stéréochimiques de cristallisation sont satisfaites, ce qui semble être le cas avec le P. C. V. (2), il est possible de suivre la cristallisation d'un échantillon surfondu même au voisinage et au-dessus de sa zone de transition vitreuse en mesurant l'accroissement isotherme de sa densité. C'est ce que nous avons fait avec un P. C. V. de masse moléculaire de l'ordre de 500 000.

Les figures 1 et 2 montrent, en fonction du temps, la contraction iso-

therme du volume spécifique, v, à diverses températures T_1, après trempe de l'échantillon à partir de la température $T_0 = 150°$ C, à laquelle il a été maintenu pendant une dizaine de minutes. Cette trempe a été effectuée en deux étapes : refroidissement brusque de 150 à 60° C, et réchauffement rapide à T_1 après un séjour de 1 mn à 60° C. Pour obtenir une représentation cohérente des isothermes, nous avons pris pour origine le volume maximum observé après réchauffement à T_1 (atteint au bout de 0,03 h en général); le temps étant compté à partir de 0,015 h après le début du réchauffement : $t = 0$ (4).

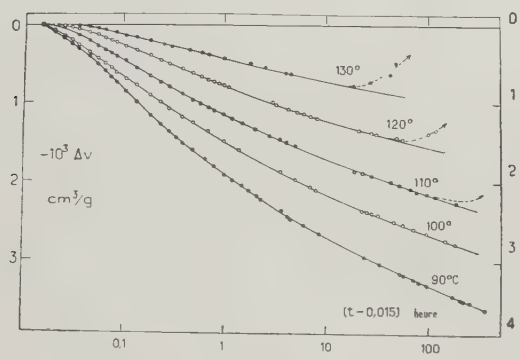


Fig. 1.

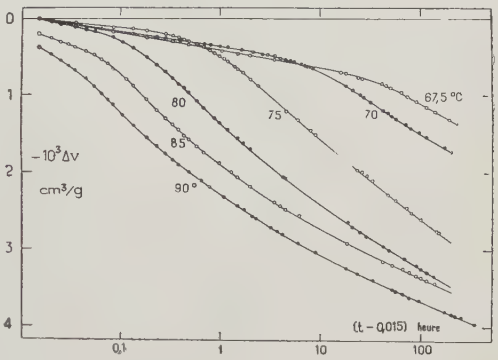


Fig. 2.

La reproductibilité de ces isothermes est excellente. Certaines d'entre elles ont été tracées à partir de valeurs obtenues après trempes répétées avec le même échantillon, ou avec des échantillons différents. Ce qui confirme que l'état initial à 150° C est reproductible et relativement stable. Cependant, un séjour prolongé à 150° C provoque lui aussi une lente contraction; toutefois l'expérience ne peut être poursuivie que pendant quelques heures, car l'échantillon se décompose.

Cette famille de courbes isothermes permet de distinguer trois zones de température.

1. A haute température ($90° \leq T_1 \leq 130°$) la contraction est d'autant plus rapide que T_1 est plus petit (*fig.* 1). Les points aberrants de la fin des isothermes de 120 et de 130° C indiquent la décomposition de l'échantillon qui se manifeste par un dégagement gazeux.

Cette famille de courbes peut être représentée par la relation proposée par Jenckel et Rehage (5)

$$\log(v - v_\infty) = \log(v_0 - v_\infty) - \beta \log\left(\frac{t}{t_0} + 1\right). \qquad (1)$$

Cependant, les paramètres v_0 et v_∞, volume initial de l'échantillon et volume d'équilibre, ne sont pas déterminés par l'expérience. Aussi carac-

tériserons-nous ces courbes par la valeur maxima de leur pente : $[\beta]_m = -[d\varphi/d(\log t)]_{max}$ (*fig.* 3).

2. Dans la zone de transition vitreuse ($65° \leq T_1 \leq 85°$) il y a superposition de deux phénomènes. *a.* La contraction est, au début, sensiblement proportionnelle à $\log t$, ce qui est caractéristique de l'état vitreux ([6]). La pente initiale de ces courbes $[\beta] = -d\varphi/d(\log t)$ croît rapidement lorsque T diminue pour atteindre un maximum vers 65° C. *b.* Puis apparaît une contraction analogue à celle décrite plus haut (1) caractérisée par des valeurs de φ_0, t_0 et $[\beta]_m$ déterminées cette fois par l'expérience.

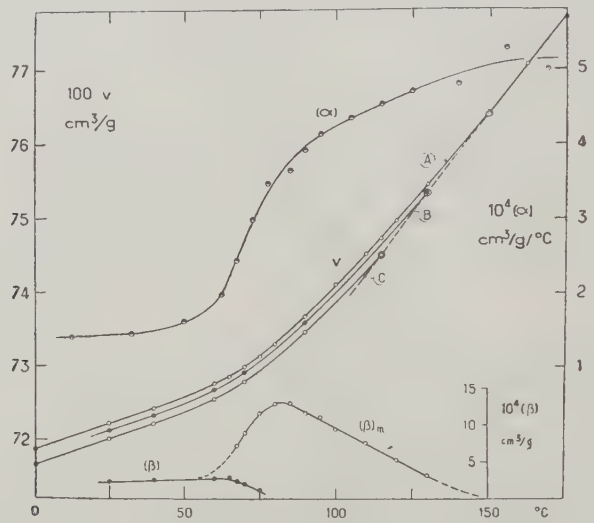


Fig. 3.

3. Enfin, aux basses températures ($T_1 \leq 60°$ C) seule la contraction caractéristique de l'état vitreux subsiste, et la pente $[\beta]$ diminue lentement avec T_1 (*fig.* 3).

Sur la figure 3, nous avons aussi représenté la variation du volume spécifique en fonction de la température dans les conditions expérimentales suivantes : Le volume est celui que l'on mesure avec 0,03 h après trempe de l'échantillon de la température T_0 à T_1. Les courbes A, B, C correspondent respectivement à des valeurs de $T_0 = 150$, 130 et 115° C. Dans le cas des courbes B et C, l'échantillon a été recuit avant trempe pendant 24 h à 130° (B) et 100 h à 115° (C).

Les trois isobares ainsi obtenues peuvent se superposer par une translation le long de l'axe des volumes. Ce qui indique que la contraction isotherme pendant le recuit (130 et 115° C) « se conserve » aux basses températures.

On a représenté aussi sur cette figure la variation du coefficient de dilatation cubique : $[\alpha] = d\varphi/dT$ déduites de l'isobare A.

Enfin, un examen préliminaire montre, qu'un recuit dans une zone de température s'étendant de 80 à 120° C provoque une augmentation considérable de l'intensité des rayons X diffractés aux petits angles.

Nous ne pouvons approfondir ici l'étude cinétique de ces phénomènes. Notons cependant que ces observations expliquent la divergence des résultats des mesures de certaines propriétés physiques du P. C. V., la chaleur spécifique par exemple ([7]), ([8]). Cela provient du fait que ce corps n'est pas en équilibre métastable au-dessus de sa zone de transition vitreuse : il tend vers une structure plus compacte et plus régulière.

(*) Séance du 25 juin 1956.

([1]) T. Alfrey, N. Wiederhorn, R. Stein et A. Tobolsky, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1949, p. 701.

([2]) G. Natta, *Makr. Chem.*, **16**, 1956, p. 213.

([3]) W. Kauzmann, *Chem. Rev.*, **43**, 1948, p. 219.

([4]) A. Kovacs, *Thèse*, Paris, 1954.

([5]) E. Jenckel et G. Rehage, Communication personnelle.

([6]) A. Kovacs, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1127.

([7]) Th. Gast, *Kunstoffe*, **43**, 1953, p. 15.

([8]) S. Alford et M. Dole, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 4774.

ÉLECTROCHIMIE. — *Théorie de l'électrophorèse sur support.* Note (*) de MM. **René Audubert** et **Serge de Mende**, présentée par M. Eugène Darmois.

Il est possible d'établir une relation permettant de calculer les valeurs des flux hydrodynamiques provoqués par l'évaporation du solvant. La théorie vérifiée par l'expérience permet la détermination des mobilités absolues.

La technique de l'électrophorèse sur supports a connu ces dernières années un développement prodigieux. Faute d'observer certaines précautions, cette méthode risque cependant de conduire à des erreurs d'interprétation dangereuses. C'est ainsi en particulier que les nombres obtenus pour les mobilités ioniques seront parfaitement inexacts, si, comme c'est le plus souvent le cas, on ne tient pas compte de l'entraînement des ions par le flux hydrodynamique.

Quel que soit le support utilisé, le passage du courant provoque en effet inévitablement un dégagement de chaleur entraînant une vaporisation du solvant qui, en tout point, est compensée par un flux de liquide provenant des compartiments anodiques et cathodiques.

La vitesse de déplacement observée est donc la somme de deux vitesses, V vitesse absolue de l'ion et $v_{hydr.}$ vitesse du flux hydrodynamique de compensation. Suivant que l'on se trouve d'un côté ou de l'autre du milieu du support, $v_{hydr.}$ sera bien entendu positif ou négatif.

Il est aisé d'établir la variation de la vitesse du flux hydrodynamique en fonction de la position du point considéré.

En effet, par rapport à une origine quelconque en un point d'abscisse x la vitesse du flux hydrodynamique sera $v_{\text{hydr.}x}$; à une distance dx cette vitesse sera $v_{\text{hydr.}(x+dx)}$.

Si on admet que dans le volume élémentaire $S\,dx$ (S étant la section droite du support) le flux hydrodynamique compense l'évaporation, cette dernière est égale à $Sv_{\text{hydr}\,x} - Sv_{\text{hydr}\,(x+dx)} = -S'\,dv_{\text{hydr}}$. Comme en réalité le support est formé par un assemblage de tubes capillaires, la vitesse d'évaporation en chaque point peut être considérée comme proportionnelle au flux hydrodynamique, et l'on peut donc écrire $-S\,dv_{\text{hydr}} = kv_{\text{hydr}}dx$ ce qui conduit à

$$v_{\text{hydr}} = v_0 \exp(-kx).$$

En fait, comme la compensation hydrodynamique provient aussi bien du compartiment anodique que du compartiment cathodique, il existe en chaque point du support deux flux hydrodynamiques de sens opposés.

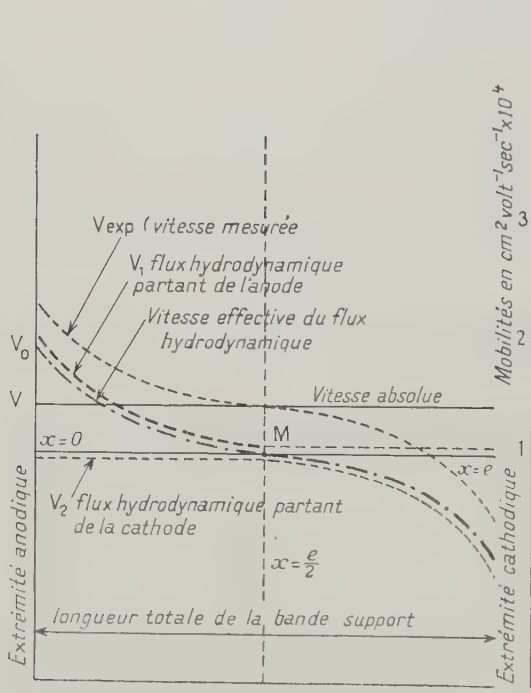


Fig. 1.

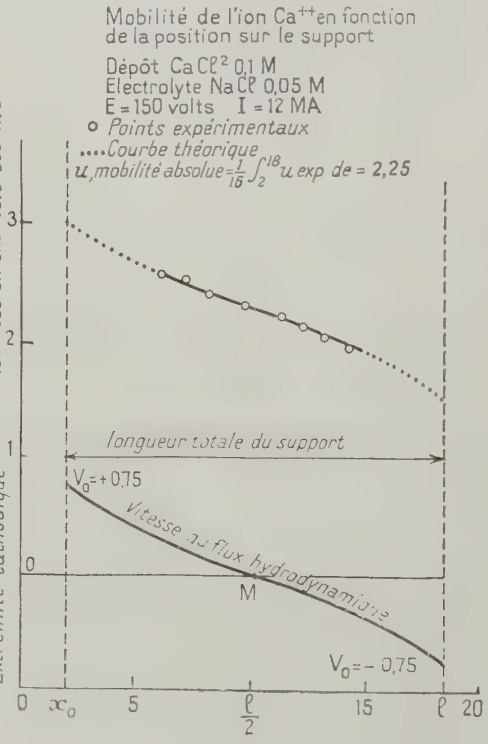


Fig. 2.

Si l désigne la longueur totale du support, la vitesse de la composante antagoniste sera : $v_{\text{hydr}} = -v_0 \exp(-k(l-x))$ et la valeur du flux hydrodynamique total en chaque point sera donc

$$\Phi_{\text{hydr}} = Sv_0[\exp(-kx) - \exp[-k(l-x)]],$$

$v_{\text{hydr}} = 0$ pour $x = 0$ et $x = l$.

Au milieu du support ($x = l/2$) les deux composantes s'annulent. On vérifie que la dérivée seconde $d^2\Phi/dx^2$ est égale à zéro pour $x = l/2$.

La figure 1 représente la variation des flux hydrodynamiques ainsi que l'influence de leur résultante sur la vitesse expérimentale d'un ion quelconque dont la vitesse absolue est V.

On voit ainsi que la vitesse expérimentale est la somme de deux termes

$$V_{exper} = V + \varphi_{hydr}.$$

Il en résulte que la courbe représentant cette vitesse est obtenue par une simple translation égale à V de la courbe représentant le flux hydrodynamique effectif.

Nous avons tenté de vérifier expérimentalement ces relations en déterminant les mobilités de différents cations (Cu^{++}, Cd^{++}, Ag^{+} et Ca^{++}) en différents endroits du support. Les positions des ions métalliques étaient repérées soit par précipitation à l'état de sulfure dans le cas du cuivre de cadmium et de l'argent, soit à l'aide d'un compteur de Geiger dans le cas du calcium (^{45}Ca).

La courbe reproduite sur la figure 2 montre que les points obtenus se placent, aux erreurs d'expérience près, sur la courbe théorique.

Si l'on considère l'équation donnant la vitesse expérimentale, on a

$$V_{exper}\, dx = V\, dx + \varphi_{hydr}\, dx,$$

et par suite

$$\int_0^l V_{exper}\, dx = Vl + \int_0^l \varphi_0 \exp(-kx)\, dx - \int_l^0 \varphi_0 \exp[-k(l-x)]\, dx.$$

Du fait de la symétrie des deux flux antagonistes par rapport au milieu de la feuille

$$\int_0^l \varphi_0 \exp(-kx)\, dx = \int_l^0 \varphi_0 \exp[-k(l-x)],$$

il en résulte que la vitesse absolue est égale à $(1/l)\int_0^l \varphi_{exper}\, dx$ (1).

Dans ces conditions, le tracé de la courbe expérimentale permet d'atteindre les vitesses absolues.

Le tableau reproduit à titre d'exemple les résultats expérimentaux obtenus pour Ag^{+}, Ca^{++}, Cd^{++} et Cu^{++}.

	Mobilité sur papier.	Mobilité en solution.	$k = \frac{\text{mobilité sur papier.}}{\text{mobilité en solution.}}$
Ag^{+}	2,7	5,90	0,457
Ca^{++}	2,3	5,10	0,450
Cd^{++}	2,25	4,85	0,463
Cu^{++}	2,20	4,80	0,458

$$k = 0{,}457 \pm 0{,}007.$$

Ces mobilités ont été déterminées à partir de solutions de nitrates d'argent, de cadmium et de cuivre 0,1 M, l'électrolyte étant du nitrate de potassium 0,05 M. Dans le cas du ^{45}Ca l'électrolyte était du chlorure de sodium 0,05 M, car les déterminations étaient effectuées avec une solution de Cl_2Ca 0,1 M.

Dans toutes nos expériences la température était voisine de 20° C et le support utilisé, du papier pour chromatographie n° 302 des papeteries d'Arches.

On remarque que le rapport de la mobilité déterminée sur papier, à partir de la vitesse absolue à la mobilité du même ion en solution aqueuse, conserve toujours une valeur sensiblement constante. Ce rapport est caractéristique du support utilisé.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) En première approximation nous avons négligé l'osmose électrique, ce qui est légitime pour des expériences de courte durée effectuées avec des gradients de potentiels relativement faibles. Il serait d'ailleurs facile d'en tenir compte puisque la composante due à ce phénomène conserve une valeur constante en tous les points.

ÉLECTROCHIMIE. — *Identification des complexes dans une solution de cyanure de potassium et de cuivre.* Note (*) de MM. **Coriolan Calmar** et **Max Costa**, présentée par M. Eugène Darmois.

On arrive par le dosage conductimétrique à l'identification des complexes $[(CN)_3Cu]K_2$ et $[(CN)_2Cu]K$.

L'un de nous ayant montré que l'on pouvait, par conductimétrie, doser les complexes formés dans les solutions de cyanures et principalement le cyanure d'argent (1), nous avons utilisé cette méthode pour identifier les différents complexes qui peuvent se former lors de la dissolution du cyanure cuivreux dans une solution de cyanure de potassium.

Les courbes représentent la variation de la résistance en fonction du nombre de centimètres cube d'acide titrant (HCl N/5) ajoutés.

Les complexes formés sont fonction du rapport CN/Cu; les courbes I et II donnent les deux valeurs extrêmes de ce rapport.

Figure 1 (1er cas). — Le cyanure cuivreux est dissous dans une solution contenant un grand excès de cyanure de potassium.

La partie AB correspond à la neutralisation de l'excès de cyanure de potassium

(1) $$CNK + ClH \rightarrow ClK + CNH.$$

Au point B le changement de pente indique le début de l'attaque d'un complexe.

Le segment BC correspond donc à la réaction

(2) $$[(CN)_xCu]K_{(x-1)} + (x-y)ClH \rightarrow [(CN)_yCu]K_{(y-1)} + (x-y)ClK + (x-y)CNH.$$

Enfin CD correspond à la destruction du complexe formé par la réaction précédente et la précipitation du cyanure cuivreux :

$$(3) \qquad [(CN)_y Cu]K_{y-1} + (y-1)\,ClH \rightarrow CNCu + (y-1)\,ClK + (y-1)\,CNH.$$

DE représente la variation de la résistance due à l'addition des ions H^+.

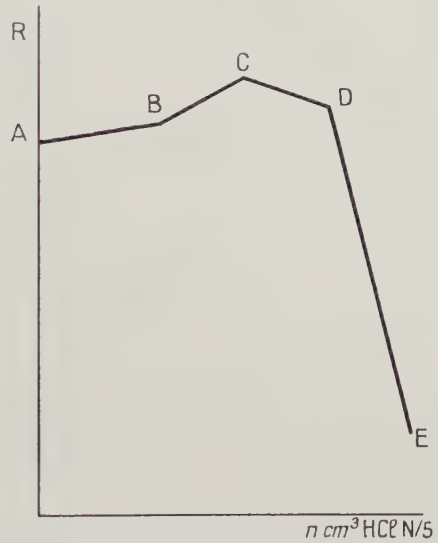


Fig. 1.

Connaissant le titre de l'acide et le poids de cyanure cuivreux mis en solution, il nous a été possible de calculer les valeurs de x et de y.

En effet dans l'équation (3) nous voyons que 89,5 g de CNCu sont précipités par $(y-1)$ 36,5 g de ClH.

Si p est le poids de CNCu précipité et p' celui de ClH utilisé pour cette précipitation on peut écrire :

$$\frac{(y-1).36,5p}{89,5} = p'.$$

Connaissant p' et p on en déduit y.

Les valeurs trouvées sont :

$$x = 2,99 = 3, \qquad y = 1,81 = 2.$$

Figure 2 (2e cas). — La solution titrée a été préparée avec un excès de cyanure cuivreux, et donc saturée en CNCu.

Dans ce cas la portion correspondant à la réaction (1) n'existe plus, et à partir des réactions (2) et (3) on obtient pour les valeurs de x et y :

$$x = 3, \qquad y = 2.$$

En définitive ces résultats peuvent nous conduire à considérer l'existence des complexes

$$[(CN)_2Cu]K_2 \quad \text{et} \quad [(CN)_2Cu]K$$

comme probable.

Par contre la formation d'autres complexes (²) n'a pu être décelée, sans doute à cause de leurs conductibilités trop voisines.

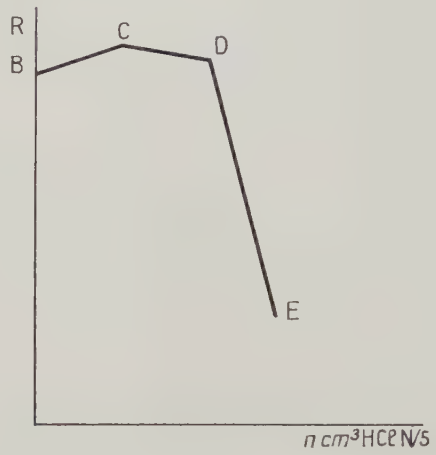


Fig. 2.

De plus nous voyons qu'à 25°C le complexe qui se forme par saturation d'une solution de cyanure de potassium par le cyanure cuivreux est le tricuprocyanure de potassium.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(¹) C. Calmar, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1465.

(²) Gallais, *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 1945; Bonner, *Chem. Met. Eng.*, **34**, 1927, p. 84-85; *Mineral Dressing Notes*, **17**, 1950; Kunshert, *Z. Anorg. Chem.*, **41**, 1904, p. 359-376; Smith, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **56**, 1929, p. 397-408; Britton et Dodd, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 100-104; Brigando, *Comptes rendus*, **214**, 1942, p. 903.

CHIMIE MINÉRALE. — *Origine des variations de composition du sulfure de nickel hexagonal.* Note de M. **Marc Laffitte**, présentée par M. Georges Chaudron.

De la comparaison des densités mesurées et des densités calculées à partir des données cristallographiques, il résulte que les défauts responsables des écarts à la composition NiS du monosulfure de nickel hexagonal sont des lacunes dans le réseau des atomes de nickel.

Dans une précédente Note (¹), nous avons indiqué les limites du domaine d'existence du monosulfure de nickel hexagonal en fonction de la composition et de la température. Les écarts à la composition NiS correspondent

toujours à un excès de soufre. Pour expliquer ce fait expérimental, il y a *a priori* trois possibilités : on peut en premier lieu supposer que le soufre en excès se place en position interstitielle dans le réseau du sulfure; on peut aussi penser que du soufre se loge dans des positions normalement occupées par du nickel, suivant un mode dit de substitution; on peut enfin imaginer une dernière possibilité, celle de lacunes dans le réseau des atomes de nickel.

Pour savoir quel genre de défauts est effectivement responsable des écarts de composition, nous avons eu recours à la comparaison des densités mesurées et calculées.

Les sulfures dont nous avons étudié les densités ont été préparés par synthèse directe, sous une pression résiduelle inférieure à 10^{-4} mm de mercure, en ampoules de silice transparente scellées. Un séjour de deux mois à 600° C suffisait largement pour réaliser l'homogénéité.

Les densités ont été mesurées par une méthode micropycnométrique, mise au point par H. Mondange ([2]). Les micropycnomètres étaient remplis sous une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} mm de mercure, dans une enceinte dont la température était réglée au dixième de degré près. Nous avons utilisé dans nos essais comme liquide pycnométrique l'orthodiéthylphtalate en raison de sa très faible tension de vapeur. Les résultats obtenus à 21,5° C ont été corrigés et rapportés à la densité de l'eau à 4° C. Ils sont consignés dans la figure (courbe I). Le calcul des densités a été fait en utilisant les données cristallographiques déterminées dans le travail cité plus haut ([1]) et rassemblées dans le tableau ci-joint.

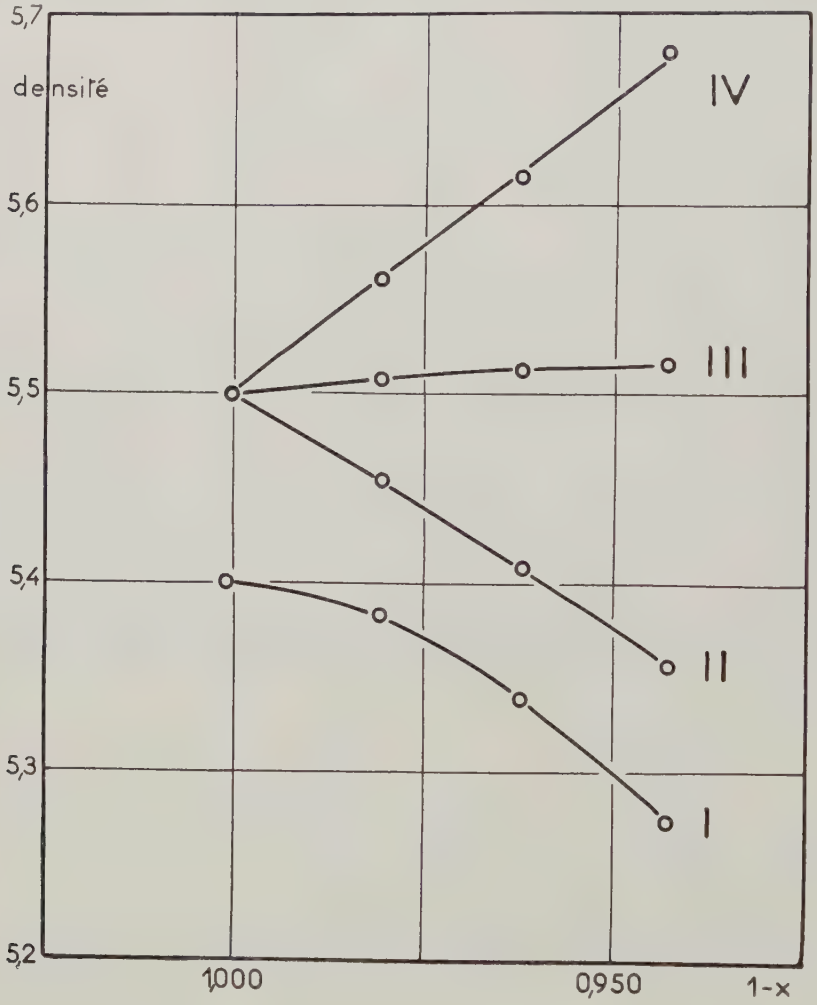
Composition.	a(Å).	c(Å).
$Ni_{1,000}S$	$3,439_2$	$5,348_4$
$Ni_{0,980}S$	$3,436_4$	$5,336_4$
$Ni_{0,961}S$	$3,433_6$	$5,323_4$
$Ni_{0,943}S$	$3,431_8$	$5,312_4$

Les courbes II (lacunes), III (substitutions) et IV (insertions) de la figure sont construites en supposant que pour la composition rigoureusement stoechiométrique $Ni_{1,000}S$ le monosulfure de nickel ne présente aucun défaut de structure. La présence dans le réseau d'un nombre égal de lacunes de nickel et de lacunes de soufre, ne changerait pas la composition mais entraînerait une translation des courbes parallèlement à l'axe des densités, vers les faibles densités.

Les courbes expérimentales (I) et calculées dans l'hypothèse des lacunes (II) sont parallèles : la densité augmente quand la concentration en nickel diminue. Donc *ce sont des lacunes de nickel qui sont responsables des écarts de composition du monosulfure de nickel hexagonal.*

L'existence d'un écart systématique entre la courbe expérimentale et

la courbe calculée dans l'hypothèse des lacunes réticulaires ne semble pas dépendre de l'état de cristallisation du sulfure : en effet, des mesures faites sur des phases préparées à 800° C, température voisine du point de fusion, ont conduit à des densités identiques à 1/1000e près. Cet écart ne peut



donc être attribué qu'à la présence de porosités submicroscopiques inaccessibles au liquide pycnométrique ou à celle de positions vacantes en nombre égal dans le réseau du métal et dans celui du soufre. Les techniques expérimentales dont on dispose actuellement ne permettent pas de choisir entre ces deux hypothèses.

G. Hägg et I. Sucksdorff ([3]), en tentant de préciser la cause des variations de composition du monosulfure de fer hexagonal, qui correspondent comme dans le cas du sulfure de nickel à un excès de soufre, avaient admis que cet excès résultait de la présence de lacunes d'atomes de fer dans le

réseau. Il est intéressant de rapprocher ces conclusions de celles auxquelles nous venons de parvenir. On peut en effet se demander si l'identité du type de défaut postulé dans ces deux composés entraîne une même variation relative du volume de la maille cristalline en fonction de la teneur en soufre. Tenant compte du fait qu'une variation de composition de 5,5 % S entraîne, selon Hägg et Sucksdorff, dans le cas de FeS une variation de volume de 4,36 %, il résulte que la variation de composition de 1,46 % observée dans le cas de NiS devrait entraîner dans cette hypothèse une variation de volume de 1,16 %. Nous trouvons d'après les mesures aux rayons X une variation de 1,11 %, en excellent accord avec la valeur prévue.

(1) M. Laffitte et J. Bénard, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 518.
(2) Communication personnelle.
(3) *Z. Phys. Chem.*, 22 B, 1933, p. 444.

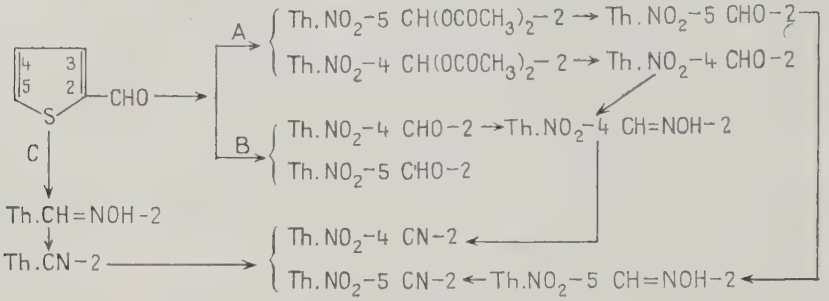
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparations et propriétés des aldéhydes et des cétones nitrés dérivés du thiophène.* Note (*) de MM. **Jean Tirouflet** et **Pierre Fournari**, présentée par M. Marcel Delépine.

La nitration du thiophènealdéhyde-2 en milieu acétique donne surtout le nitro-5 thiophènealdéhyde-2 diacétate et un peu de nitro-4 thiophènealdéhyde-2 diacétate. La structure des deux isomères est établie par transformation des oximes en nitro-cyano-2 thiophènes. Synthèses à partir du nitro-5 thiophènealdéhyde-2.

La comparaison systématique de la série benzénique et de la série thiophénique que nous avons entreprise récemment (1) nécessitait la préparation des aldéhydes et cétones nitrés dérivés du thiophène. Outre l'intérêt direct présenté par ces composés et leurs dérivés, du point de vue physicochimique, ceux-ci doivent en effet fournir une voie d'accès facile et sélective aux acides nitrés isomères dont on connaît les difficultés de séparation.

La nitration du thiophènealdéhyde-2 a déjà été étudiée (2), (3), mais les auteurs n'avaient pu isoler que l'isomère 5. En reprenant cette étude nous avons constaté que la proportion relative des deux isomères dépend essentiellement du milieu réactionnel. Si l'on effectue la nitration en présence d'anhydride acétique (voie A) on obtient surtout l'isomère 5 car l'attaque électrophile a lieu sur le diacétate et le groupement $-CH(OCOCH_3)_2$ a un caractère polaire trop faible pour contrarier l'orientation imposée par l'hétéroatome. En l'absence d'anhydride acétique (voie B), le groupement CHO reste libre; sa polarité est suffisante pour compenser partiellement l'orientation privilégiée en orientant en 4. On obtient effectivement dans ce cas une forte proportion d'isomère 4 mais le rendement global reste alors très faible par suite de l'oxydation.

La structure des deux isomères a été déterminée par transformation des oximes en nitrocyano-2 thiophènes selon le schéma ci-dessous :



Th, noyau thiophénique; A, nitration dans l'anhydride acétique; B, nitration par HNO_3 ou le mélange sulfonitrique; C, synthèse des deux nitriles isomères par la méthode de Reynaud et Delaby (4).

Séparation des isomères. — On ajoute peu à peu, en refroidissant, un mélange de 93 g de HNO_3 et de 670 ml d'acide acétique à une solution de 129 g de thiophènealdéhyde-2 dans 400 ml d'anhydride acétique. On termine la réaction par chauffage à 50° et l'on hydrolyse par l'eau glacée. Le précipité obtenu, constitué essentiellement de nitro-5 thiophènealdéhyde-2 diacétate (I), est recristallisé dans l'alcool, F 73° (71 %). Les eaux mères de précipitation et de cristallisation abandonnent par refroidissement une nouvelle fraction. Cette fraction dissoute dans le mélange éther-ligroïne abandonne par évaporation très lente des plaquettes micacées et des cristaux rhomboédriques. Ces cristaux, triés à la main et soumis à de nouvelles cristallisations, donnent le nitro-4 thiophènealdéhyde-2 diacétate, $C_9H_9O_6NS$, (II) F 78° (3 %).

Par hydrolyse sulfurique on transforme (II) en nitro-4 thiophènealdéhyde-2, $C_5H_3O_3NS$, F 56°. Le nitro-4 thiophènealdoxime-2, $C_5H_4O_3N_2S$, $F_{déc}$ 172°, déshydraté par l'anhydride acétique donne le nitro-4 cyano-2 thiophène, F 102-103°, identique au composé obtenu suivant C (PF mélange inchangé).

Par une suite de transformations analogues, on obtient de même à partir de (I) : le nitro-5 thiophènealdéhyde-2, F 74°, le nitro-5 thiophènealdoxime-2, $F_{déc}$ 164° (5) et le nitro-5 cyano-2 thiophène, F 44° (4). Ce dernier composé est transformé facilement en acide nitro-5 thiophènecarboxylique-2, F 155°. Cette série de transformations constitue une voie d'accès facile pour cet acide car le rendement global reste excellent

Le nitro-5 thiophènealdéhyde-2 réagit facilement sur les composés à méthylène actif : par condensation sur l'acide malonique en présence de pyridine, puis décarboxylation, on obtient l'acide β [nitro-5 thiényl]-2 acrylique, $C_7H_5O_4NS$, F 260°, isologue de l'acide nitrocinnamique; la condensation sur le N-phénylhomophtalimide en présence de pipéridine donne le [nitro-5 thénylidène]-2 N-phénylhomophtalimide, $C_{20}H_{12}O_4N_2S$, aiguilles jaunes, F 290°.

Dans la nitration de l'acéto-2 thiénone suivant Rinkes (6), on obtient par contre un pourcentage élevé d'isomère-4, car dans ce cas le carbonyle n'est pas diacétylé. Outre les isomères signalés par Rinkes nous avons isolé un oxime F 218° qui est probablement un isomère géométrique du nitro-5 acéto-2 thiénoneoxime, F 190° de Rinkes.

Les phénylhydrazones des aldéhydes et des cétones nitrés sont fortement colorés. On trouvera ci-dessous les constantes de ces composés.

Nitro-4 thiophènealdéhyde-2. — Phénylhydrazone, $C_{11}H_9O_2N_3S$, F 200°, rouge; *p*-bromophénylhydrazone $C_{11}H_8O_2N_3SBr$, F 182°, rouge orangé.

Nitro-5 thiophènealdéhyde-2. Phénylhydrazone, F 178°, rouge très foncé, *p*-bromophénylhydrazone, F 198°, rouge foncé.

Nitro-4 acéto-2 thiénone *p*-bromophénylhydrazone, $C_{12}H_{10}O_2N_3BrS$, F 198°, orangé; nitro-5 acéto-2 thiénone *p*-bromophénylhydrazone, F 222°, rouge. La *p*-bromophénylhydrazone du thiophènealdéhyde-2, $C_{11}H_9N_2BrS$, F 142° est phototrope.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) J. Tirouflet, P. Fournari et J. P. Chane, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1799.

(2) B. M. Zoubarovsky, *Comptes rendus Acad. Sc. U. R. S. S.*, 83, 1952, p. 85.

(3) T. M. Patrick et W. S. Emerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1356.

(4) *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1614.

(5) E. C. Hermann (E. I. du Pont de Nemours), U. S. 2.649.461, 18 août 1953 [C. A. 48, 8264*g*].

(6) *Rec. Trav. Chim.*, 52, 1933, p. 538.

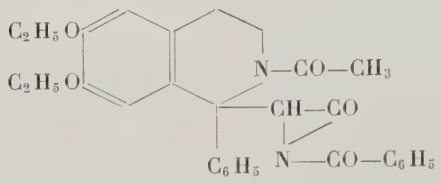
CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition d'acide hippurique à la double liaison en 1-2 des dihydroisoquinoléines*. Note de M. **Jean Gardent**, présentée par M. Marcel Delépine.

La phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine réagit avec l'acide hippurique, en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium pour donner une azolactone d'un type particulier.

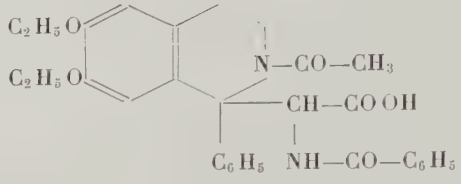
Poursuivant l'étude des propriétés de la double liaison en 1-2 et du caractère cétonique du carbone 1 des dihydroisoquinoléines substituées en 1, nous avons fait réagir l'acide hippurique sur la phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine. Notre mode opératoire est calqué sur celui utilisé dans la préparation de substances appelées azolactones par Erlenmeyer (1), à partir d'aldéhydes et d'acide hippurique; il comporte un chauffage au bain-marie en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium. Dans ces conditions, on obtient le produit (I) par addition des éléments de l'acide hippurique sur la double liaison 1-2 avec fermeture concommitante du cycle azolactone et acétylation de la fonction amine secondaire qui s'était trouvée créée au cours de la réaction.

En plus des indications fournies par son mode de formation, sa coloration jaune, son caractère neutre et son analyse élémentaire, la structure de ce produit est démontrée par sa dégradation soit en milieu acide, soit en milieu alcalin.

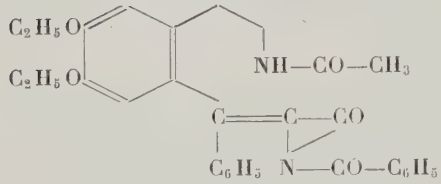
Sous l'action de ClH concentré, l'azolactone (I) se transforme lentement à froid et rapidement à chaud en l'acide (II).



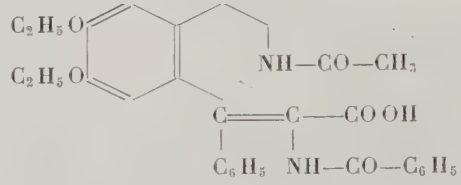
(I)



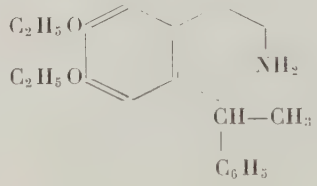
(II)



(III)



(IV)



(V)

Ce dernier régénère l'azolactone de départ, soit sous l'influence du chlorure de benzoyle en milieu pyridiné, soit sous l'action de la chaleur à sec. Ces deux réactions aisées d'ouverture et de fermeture démontrent la réalité du cycle azolactone.

Par ailleurs nous avons tenté, sans succès, l'hydrogénation de l'acide (II) par le couple zinc-nickel ([2]) en milieu alcalin. Sachant que cette méthode d'hydrogénation est particulièrement indiquée dans le cas des acides éthyléniques, ceci nous permet d'affirmer l'absence d'une double liaison dans l'acide (II) et par suite, dans l'azolactone (I). Nous pouvons donc conclure que dans ces deux produits le cycle isoquinoléique est resté fermé et que les formules III et IV, qui ne pouvaient être exclues *a priori* ([3]), peuvent être rejetées.

Sous l'action de la potasse dans l'alcool amylique à l'ébullition, l'azolactone (I) se dégrade avec libération d'ammoniaque et des acides acétique et benzoïque, et formation d'une base dans laquelle le cycle isoquinoléique se trouve ouvert. Cette base présente en effet les caractères d'une amine primaire. Elle donne la

réaction colorée de Pesez (4) au chlorure de *p*-nitrophényldiazonium et se prête à la formation d'un phtalimide de caractère neutre. Nous proposons pour cette base la formule (V), qui nous nous paraît très probable.

Azolactone acétylée (I) : $C_{30}H_{30}O_5N_2$, calculé %, C 72,27; H 6,06; N 5,62; trouvé %, C 71,96; H 6,06; N 5,83.

Cristaux jaunes insolubles dans l'eau, les acides et les alcalis dilués à froid, très peu solubles dans l'alcool et le benzène à froid et un peu plus à chaud. F 225°-226°.

Acide (II) : $C_{30}H_{32}O_6N_2$, calculé %, C 69,74; H 6,24; N 5,42; trouvé %, C 69,55; H 6,24; N 5,32.

Cristaux incolores insolubles dans l'eau et les acides dilués, solubles dans les alcalis dilués, relargués par les alcalis concentrés. F 193°-195°.

Base (V) : huileuse et légèrement soluble dans l'eau. Donne un hydrate à 1 mol d'eau. F. vers 80° et se carbamate facilement à l'air.

Chlorhydrate de la base (V) : $C_{20}H_{27}O_2N$, ClH, calculé %, Cl 10,14; trouvé %, Cl 10,01.

Cristaux incolores peu solubles dans l'eau et pratiquement insolubles en présence d'un excès de ClH. F. 171°-174°.

Dérivé benzoylé de la base (V) : $C_{27}H_{31}O_3N$, calculé %, C 77,66; H 7,49; N 3,35; trouvé %, C 77,72; H 7,20; N 3,31.

Cristaux incolores peu solubles dans l'alcool à froid, plus solubles à chaud. F 137°.

Phtalimide de la base (V) : $C_{28}H_{29}O_4N$, calculé %, C 75,82; H 6,59; N 3,16; trouvé %, C 75,56; H 6,49; N 3,34.

Cristaux incolores peu solubles dans l'alcool à froid, plus solubles à chaud. F 145°-146°.

(1) *Ann. Chem.*, 275, 1893, p. 3.

(2) V. Harlay, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 304; *Gallica pharmaceutica acta*, 1944, p. 45.

(3) J. Gardent, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1334.

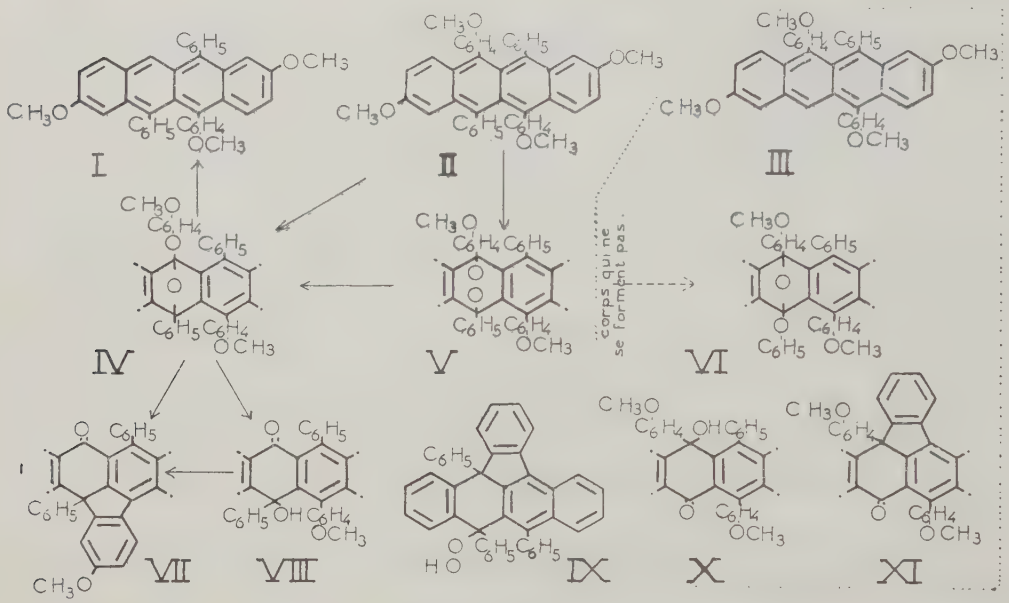
(4) M. Pesez et P. Poirier, *Bull. Soc. chim.*, 1953, p. 754.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des méthoxyles sur les transformations chimiques du photooxyde rubrénique*. Note (*) de M. **Jacques Perronnet**, transmise par M. Charles Dufraisse.

La présence de méthoxyles sur les phényles latéraux modifie les propriétés du photooxyde et de l'isooxyde rubréniques. Il ne se forme qu'un des deux isooxydes prévisibles dont on détermine la formule d'après ses produits de tranformation.

L'étude porte sur la série du rubrène tétraméthoxylé II, corps qui a l'avantage de se former seul par réaction rubrénique (1). Son photooxyde, V,

déjà décrit (²), a un comportement différent de celui de son analogue le photooxyde de rubrène non méthoxylé. Traité dans les conditions selon lesquelles ce dernier s'isomérise avec de bons rendements en isooxyde (I_2Mg à 0°), le photooxyde V résinifie si la durée de réaction dépasse 10 mn, ou, dans les conditions optima, donne un mélange d'isooxyde IV et de cétone hydroxylée VIII.

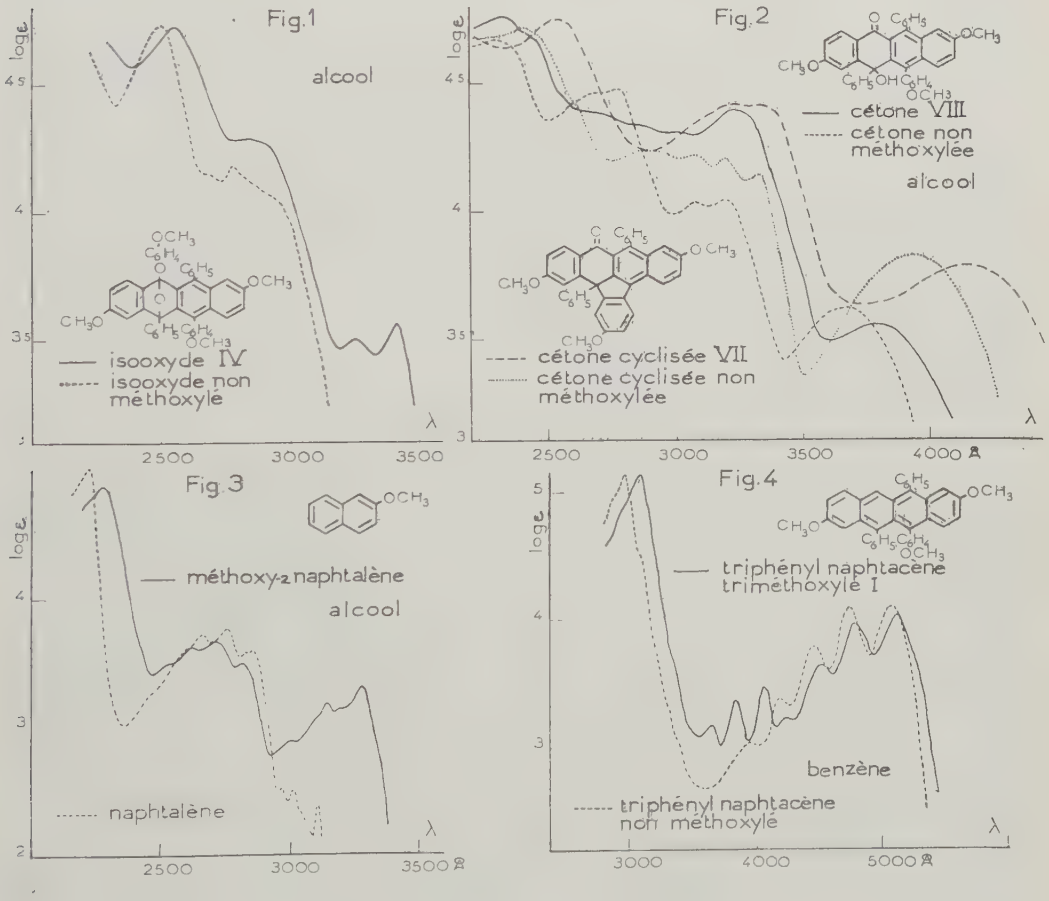


En série non méthoxylée, les acides isomérisent le photooxyde en un hydroperoxyde à squelette phénylènedihydronaphtacénique, IX, (³). Avec le photooxyde V, l'isomérisation est tout autre : l'enchaînement peroxydique n'est pas conservé, c'est l'isooxyde qui se fait en mélange avec ses cétones d'hydrolyse, VII et VIII. En particulier, par agitation à froid avec de l'acide acétique pur (conditions dans lesquelles on a vérifié que le photooxyde de rubrène simple ne se transforme pas, tandis qu'à l'ébullition il donne l'hydroperoxyde IX), on obtient l'isooxyde avec un rendement acceptable. Il était alors logique d'essayer de photooxyder le rubrène II en milieu acide; on a obtenu le résultat espéré : la photooxydation d'une solution acétique de rubrène II donne directement l'isooxyde IV avec des rendements de l'ordre de 70 %.

Ce produit incolore, $C_{46}H_{36}O_6$, F_{inst} 238-239°, a un spectre d'absorption voisin de celui de l'isooxyde de rubrène ordinaire (*fig.* 1). Dans le proche ultraviolet il présente des bandes supplémentaires vraisemblablement dues au groupe méthoxylé fixé sur la partie naphtalénique du squelette dihydronaphtacénique (bandes de Valls, voir plus loin). Le spectre du méthoxy-2 naphtalène

(*fig.* 3) présente, lui aussi, ces bandes supplémentaires par rapport au spectre du naphtalène.

La structure de l'isooxyde de rubrène telle qu'elle a été établie par Badger et ses collaborateurs (4), laisse prévoir l'existence de deux isooxydes tétraméthoxylés, IV et VI, suivant que l'aryle décroché est le *p*-méthoxyphényle (anisolyle) ou le phényle. Il était intéressant de déterminer lequel des deux se fait en prépondérance. Or c'est le produit IV qui se forme, et il se forme seul; je n'ai pu déceler, en effet, de traces de son isomère. C'est donc l'anisolyle, et non le phényle, qui migre sur l'oxygène. La formule IV a été établie par quelques réactions calquées sur celles qui ont été effectuées dans la série du rubrène ordinaire (5).



L'hydrolyse de l'isooxyde en milieu acide faible (acide acétique +15 % d'eau) donne un produit jaune pâle, F_{inst} 218-219°, formant un solvate avec une molécule de benzène, F_{inst} 188-189°. L'analyse indique que ce produit renferme cinq atomes d'oxygène et un hydrogène mobile; c'est donc la cétone

hydroxylée VIII, $C_{39}H_{30}O_5$, et non pas la cétone X. Son spectre d'absorption ressemble à celui du produit analogue non méthoxylé (*fig.* 2).

L'hydrolyse de l'isooxyde en milieu acide plus fort (acide acétique + 2,5 % SO_4H_2 au reflux) conduit à un autre produit jaune, F_{inst} 274-275°, donnant aussi un solvate avec le benzène F_{inst} 186-188°. L'analyse attribue à ce corps la formule VII, $C_{39}H_{28}O_4$, qui ne contient que quatre atomes d'oxygène, écartant la formule XI qui en possède cinq. Le spectre d'absorption, semblable à celui du produit correspondant non méthoxylé, mais décalé de 150 Å vers les plus grandes longueurs d'onde (*fig.* 2), confirme qu'il s'agit de la cétone cyclisée. A titre de recoupement, j'ai effectué la cyclisation par les acides (acide acétique + 4 % SO_4H_2 au reflux) de la cétone VIII en la cétone VII.

Enfin la réduction totale de l'isooxyde par $AlLiH_4$ conduit au triphénylnaphtacène triméthoxylé, I, $C_{39}H_{30}O_3$, F_{inst} 233-234°. Ce composé est très semblable au triphénylnaphtacène ([6]) : ses cristaux sont jaune orangé, et ses solutions ont une intense fluorescence verte. Son spectre d'absorption (*fig.* 4) présente, par rapport à celui du triphénylnaphtacène, les mêmes différences que le spectre du rubrène tétraméthoxylé II, par rapport à celui du rubrène simple. Il y apparaît, entre les groupes principaux, un groupe de bandes dues à la présence de méthoxyles sur le squelette naphtacénique; Valls en a fait la démonstration antérieurement ([7]). Avec l'isooxyde de formule VI, la même réduction aurait donné le triphénylnaphtacène tétraméthoxylé, III, de composition centésimale très nettement différente.

Trois points peuvent être dégagés de ces différents résultats :

1° L'enchaînement peroxydique du photooxyde est rendu plus fragile par la présence de méthoxyles en para sur les phényles latéraux.

2° D'après le mécanisme proposé par Badger et ses collaborateurs pour l'isomérisation du photooxyde ([4]), la formation préférentielle d'isooxyde de formule IV (plutôt que VI) prouve que, dans cette isomérisation, la mobilité de l'anisolyle est considérablement plus grande que celle du phényle.

3° D'autre part, le fait que l'isooxyde IV s'hydrolyse plus facilement que son analogue non méthoxylé montre que, pour la réaction d'hydrolyse également, l'anisolyle est plus mobile que le phényle.

([*]) Séance du 25 juin 1956.

([1]) C. Dufraisse, A. Étienne et J. Valls, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1101.

([2]) J. Valls, *Thèse*, Paris, 1954.

([3]) L. Enderlin, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 691.

([4]) G. M. Badger, R. S. Pearce, H. J. Rodda et I. S. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3151.

([5]) C. Dufraisse, A. Étienne et J. Perronnet, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 142; J. Perronnet, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1474.

([6]) C. Dufraisse et M. Badoche, *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 242.

([7]) C. Dufraisse, A. Étienne et J. Valls, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2097.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un dérivé coloré du triphénéthynylcarbinol* (III). Note de M. **Michel Siematycki**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Il est établi que le produit bleu provenant de l'hydratation sulfurique du triphénéthynylcarbinol est le sulfate acide d'une base oxygénée appartenant au groupe des monométhinylpyrylocyanines, dont les deux noyaux sont substitués en 2.6.2′.6′ par quatre radicaux phényle, et le groupe méthinyle par le radical diphényl-1.3 propène 1-yl-1 one-3.

Nous avons tenu tout d'abord à vérifier l'existence de la fonction sel de pyrylium dans le dérivé coloré résultant de l'hydratation sulfurique du triphényléthynylcarbinol ([1]), ([2]), ([3]). Nous avons donc traité le sulfate acide bleu par le carbonate d'ammonium en suspension dans l'alcool bouillant. Il en résulte un produit rouge orangé, obtenu avec un rendement de 80 % qui, recristallisé dans un mélange d'alcool et d'acétate d'éthyle, fond, au tube capillaire, à 220°. Sa formule brute est $C_{30}H_{23}O_2N$. Ses solutions acétoniques présentent un maximum d'absorption à 369 mμ, et ses solutions acétiques en présentent deux, l'un vers 410 mμ, l'autre à 500 mμ. Le spectre infrarouge montre, entre autres, deux bandes, l'une à 1599 cm^{-1}, l'autre à 1653 cm^{-1}. La dinitro-2.4 phénylhydrazine transforme le produit orangé en une 2.4-dinitrophénylhydrazone fondant au tube capillaire à 232°, montrant que la fonction cétone caractérisée dans le produit de départ, n'a pas disparu.

Le produit orangé se colore en rouge foncé en présence d'acides, mais la séparation de ses sels, très hydrolysés, est laborieuse. Nous avons cependant isolé un picrate renfermant une seule molécule d'acide picrique.

D'autre part, le produit orangé a été soumis à l'oxydation permanganique en solution dans l'acétone, à côté d'acide benzoïque et de gaz carbonique, nous avons pu mettre en évidence, parmi les produits d'oxydation, l'acide diphényl-2.6 pyridine 4-carboxylique.

L'effet bathochrome de la salification du produit orangé nous a incité à envisager la salification d'un second noyau oxygéné dont nous soupçonnions l'existence dans une précédente Note. Pour le mettre en évidence, nous avons utilisé la technique de J. A. Leben ([4]), J. Fried et R. C. Elderfeld ([5]) pour remplacer l'oxygène pyronique par le groupe NH. L'ébullition du produit orangé avec l'acétate d'ammonium en milieu acétique amène une décoloration. On récupère des aiguilles d'aspect fibreux, incolores, fondant à 196°. Il est d'ailleurs possible de passer directement par cette technique du sulfate acide bleu à ces aiguilles.

Elles ont pour formule brute $C_{30}H_{30}ON_2$. Le spectre ultraviolet de leur solution alcoolique présente un maximum d'absorption vers 250 mμ. Le spectre infrarouge du solide provenant de l'évaporation de leur solution dans le tétrahydrofuranne est caractérisé par les bandes 2879, 1683, 1599, 1453 cm^{-1}.

La recherche des hydrogènes mobiles s'est montrée négative; par contre, le produit incolore fournit encore une 2.4-dinitrophénylhydrazone fondant à 216°.

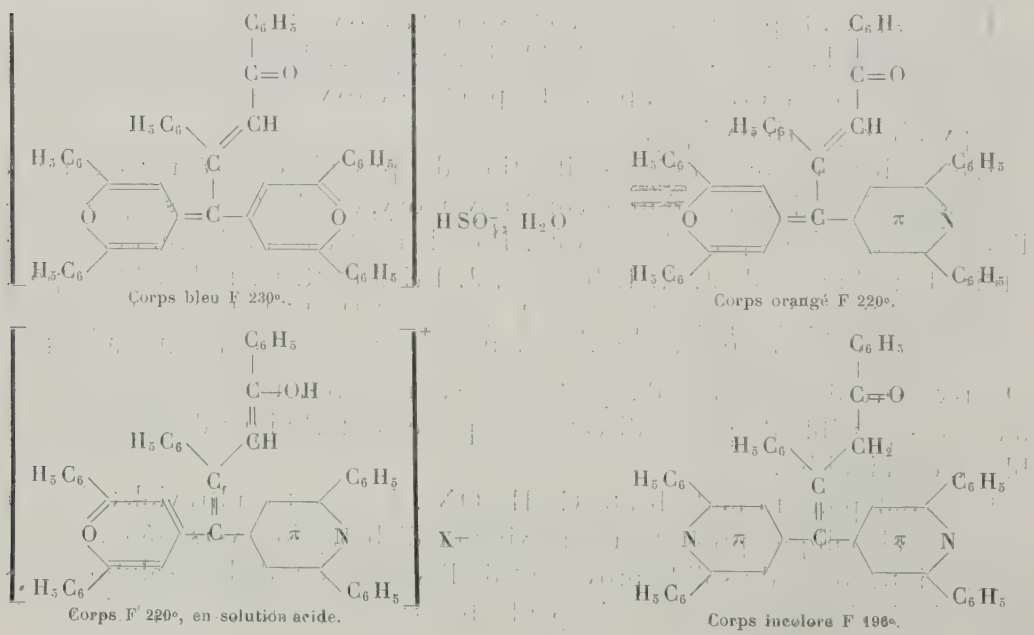
Son oxydation permanganique en solution acétonique fournit, à côté d'acide benzoïque et de gaz carbonique, un produit neutre incolore fondant à 201°, dont l'analyse conduit à la formule brute $C_{35}H_{24}ON_2$, et auquel correspondent une 2.4-dinitrophénylhydrazone fondant à 302-303° et une oxime fondant à 236°.

Son spectre infrarouge présente, entre autres, une bande à 1666 cm^{-1}.

Comme cette cétone renferme deux azotes dont l'un appartient certainement à un noyau 2.6-diphénylpyridinique, nous avons pensé que l'autre azote appartenait à un cycle identique au précédent. Cette hypothèse a pu être vérifiée en réalisant (6) la synthèse totale de la cétone

et en l'identifiant, par fusion mélangée, à notre produit.

Il restait donc à préciser la constitution d'une chaîne de 15 atomes renfermant vraisemblablement deux groupes phényle et un carbonyle. Nous nous sommes adressé à l'ozonolyse du produit fondant à 196°. A côté de la dipyridylcétone (F 201°) déjà rencontrée, nous avons pu caractériser parmi les produits de cette ozonolyse, le dibenzoylméthane, identifié par le pyrazole qu'il engendre avec la dinitrophénylhydrazine et que nous avons pu comparer à un échantillon authentique.



Il résulte de cette étude que nous pouvons attribuer, en remontant dans les chaînes des transformations, les formules ci-dessus aux produits qui font l'objet de cette Note :

Le mécanisme probable de la formation du corps bleu sera exposé dans une publication ultérieure.

(1) C. Prévost, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1082.
(2) M. Siemiatycki, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 359.
(3) M. Siemiatycki, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3088.
(4) *Ber.*, 29, 1896, p. 1673.
(5) *J. Org. Chem.*, 6, 1941, p. 566.
(6) M. Siemiatycki, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 63.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude aux rayons* X *des transformations du stéarate et du laurate de plomb en fonction de la température.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Trillat**, Mmes **Suzanne Barbezat** et **Annick Jacquot**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'emploi du spectrographe à cylindre tangent rotatif permet l'étude de la cinétique de la formation des savons. Dans le cas de l'acide stéarique ou laurique agissant sur du plomb, on observe plusieurs formes cristallines du savon suivant la température; ces formes sont essentiellement caractérisées par une inclinaison différente des molécules de savon.

L'un de nous a étudié autrefois, par la méthode du cristal tournant, la structure des savons obtenus par attaque d'un métal par divers acides gras (1). Plus récemment, G. S. Hattiangdi, M. J. Vold et R. D. Vold (2) ont étudié les transformations des stéarates de nombreux métaux en employant l'analyse thermique différentielle; plusieurs points de transition ont été mis ainsi en évidence.

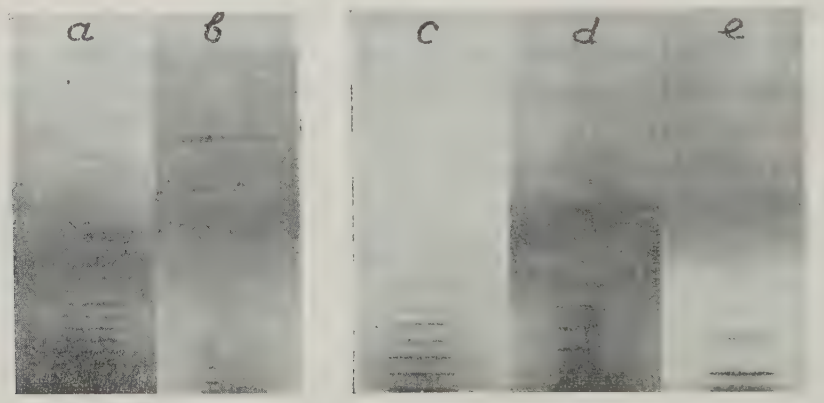
Nous avons cherché à déterminer les conditions de formation et les modifications de structure des stéarates et laurates de plomb, en utilisant le spectrographe à rayons X décrit précédemment par l'un de nous (3).

Ces savons sont préparés en faisant affleurer la partie inférieure du cylindre de plomb dans un bain d'acide stéarique ou laurique fondus. La réaction est contrôlée par des diagrammes de rayons X; elle est beaucoup plus rapide si la surface du plomb est préalablement recouverte d'une couche d'oxydes ou d'hydrocarbonates. L'attaque commence dès la fusion de l'acide gras (69° C pour l'acide stéarique et 44° C pour l'acide laurique); elle se traduit par l'apparition de raies fines parallèles à la surface du cylindre, et qui correspondent à des réflexions d'ordres multiples sur des feuillets concentriques dont l'épaisseur est en relation avec la longueur des molécules de savon.

Lorsque le cylindre est enduit d'une couche de savon de quelques dixièmes

de millimètre, on le sépare du bain d'acide gras et l'on continue à le chauffer progressivement pour étudier l'influence de la température sur la structure du savon.

1° *Cas du stéarate de plomb.* — On observe d'abord la forme habituelle S_1 ($d = 50{,}5$ Å) stable jusque vers 110°C (cliché *a*); puis apparaît une forme amorphe qui subsiste jusqu'à environ 130°C et donne ensuite naissance à une deuxième forme cristalline S_2 (39 Å) stable seulement dans un intervalle étroit de température (cliché *b*). En chauffant davantage, une autre forme amorphe apparaît, qui persiste jusqu'à 200°C. En refroidissant brusquement la forme S_2, celle-ci disparaît et l'on obtient un mélange d'une nouvelle forme S_3 et de la forme primitive S_1; la forme S_3 n'étant elle-même pas stable au cours du temps, on retrouve, après quelques jours (à 20°C), uniquement la forme primitive S_1.



L'apparition de la forme cristalline S_2 vers 130°C correspond bien au point de transition observé par Hattiangdi et Vold à 133°C. Les diverses structures, caractérisées par des équidistances différentes, dérivent les unes des autres par des inclinaisons différentes des molécules du savon par rapport à la surface du cylindre. Il est probable que ces modifications sont en relation avec les variations de coefficients de frottement en fonction de la température déjà signalées à propos des couches d'acides gras sur métaux.

2° *Cas du laurate de plomb.* — On observe jusqu'à six formes différentes du savon; le schéma suivant résume l'effet de l'élévation de la température :

Température (°C)...	20.	70.	80.	90.	120.
Forme.....	S_1	S'_1	D'abord amorphe $+S_3$	S_2 seul	D'abord amorphe, puis S_4
Distance réticulaire (Å).....	35	34	S_2 (28), S_3 (25)	28	16

Les formes S'_1, S_3 et S_4 n'existent pas à froid.

Par refroidissement, S'_1 donne S_1, S_3 donne S_1, S_4 donne S_2. La forme S_2

n'est pas stable au cours du temps et se transforme lentement en la forme initiale S_1.

Les figures (*c*), (*d*) et (*e*) représentent quelques-uns des diagrammes obtenus, dont l'étude détaillée sera donnée dans un autre Recueil.

On peut constater que, d'une façon générale, toutes les formes donnant naissance à une structure stratifiée ou smectique (S_1, S'_1, S_2, S_3, S_4) sont caractérisées par des équidistances de plus en plus petites à mesure que la température croît; ceci correspond vraisemblablement à une inclinaison de plus en plus accentuée des longues molécules du savon par rapport au support métallique. Il en est de même pour les deux formes stratifiées du stéarate de plomb S_1 et S_2.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) J.-J. Trillat, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1838; *Ann. Phys.*, Juillet-Août 1926 (101 pages).

(2) *Ind. and Eng. Chemistry*, 41, n° 10, 1949 p. 2 340.

(3) J.-J. Trillat, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3089.

GÉOLOGIE. — *Présence de Dévonien dans le massif de l'Ouarsenis (département d'Alger)*. Note de M. **Maurice Mattauer**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La partie du Tell méridional correspondant au massif de l'Ouarsenis est constituée de terrains secondaires et tertiaires de tectonique très complexe. On sait en effet qu'il s'agit d'un pays de nappes de glissement où des assises d'âge très varié (Jurassique à Miocène) sont chaotiquement entremêlées et sillonnées par de nombreux contacts anormaux. Les gypses, cargneules et dolomies du Trias jalonnent la plupart des surfaces de glissement, la puissance de ces affleurements triasiques variant de quelques centimètres à quelques dizaines de mètres. De nombreux blocs exotiques, de dimension analogue, sont presque toujours associés à ce Trias.

Il s'agit, à côté de lambeaux empruntés à la couverture post-triasique (Jurassique et Crétacé inférieur) de nombreuses roches éruptives et cristallophylliennes provenant du socle primaire : granite, diorite, gneiss, amphibolite, micaschiste, etc.

Des levers détaillés entrepris sur la feuille au 1/50 000e de Djebel Meddad (n° 133) ont permis de découvrir, en outre, en $x = 418{,}85$ et $y = 287{,}35$ parmi de tels copeaux, un bloc de Dévonien fossilifère.

Ce chicot de Paléozoïque est de dimensions très réduites, son cubage atteignant à peine plus d'un millier de mètres cubes; quelques mètres cubes seulement de cargneules triasiques lui sont associés; elles jalonnent avec lui un contact anormal amenant une unité constituée de Sénonien, d'Éocène inférieur, moyen et supérieur, sur de l'Albo-Cénomanien, lui-même super-

posé à une masse formée de Miocène, d'Éocène et de Crétacé tectoniquement entremêlés.

L'épaisseur du Dévonien ne dépasse guère 15 m; le faciès est essentiellement schisteux; mais dans les schistes à patine gris-verdâtre, s'intercalent quelques bancs calcaires très recristallisés, riches en débris organiques.

De nombreux fossiles apparaissent à la surface de ces bancs calcaires, ou même dans les niveaux schisteux; ils sont le plus souvent mal conservés. Mlle D. Le Maître a cependant pu reconnaître : des Bryozoaires, dont des Fenestellidés; de nombreux *Spirorbis*; *Tentaculites* e. g. *schlotheimi* Koken; *Spirifer trigeri* de Vern.; *Spirifer* e. g. *primævus* Steininger; de petits *Spirifer* rapportés avec doute à *S.* e. g. *primævus*; *Spirifer* e. g. *hystericus* Schlotheim; *Stropheodonta* e. g. *sedgwicki* A. et V.; cf. *Orthotetina* (*Schellwienella*) *hipponyx major* Fuchs; d'autres débris d'Orthotétinés (1).

Elle a ainsi pu conclure : « étant donné la présence de *Spirifer trigeri* et de *Stropheodonta sedgwicki*, il s'agit d'une faune appartenant au Dévonien inférieur ».

Cette découverte est intéressante à plus d'un titre. En effet :

1° Le Dévonien n'avait jamais été mis en évidence dans les chaînes secondaires et tertiaires du Tell algérien. Le Primaire des régions littorales lui-même n'avait jamais fourni de Dévonien bien caractérisé.

En Grande Kabylie, H. et G. Termier (2) attribuèrent en effet les niveaux à *Syringaxon* et *Novakia* du Djebel Ammel au Dévonien; mais pour M. Durand Delga (3) ces assises pourraient encore appartenir au Gothlandien.

A Ihamziène des calcaires à Tentaculites et à débris de Trilobites ont été rattachés au Dévonien (2), mais sans argument définitif.

Enfin le Dévonien supérieur n'a pu être déterminé dans le massif du Chenoua (4) que d'après la présence de Tentaculites.

Toute incertitude est désormais levée et il est possible d'affirmer que le Dévonien existe dans le substratum du Tell algérien.

Remarquons que le Dévonien découvert n'est pas métamorphique, ce qui s'accorde avec l'âge anté-gothlandien du métamorphisme général récemment établi par M. Durand Delga (3).

2° On n'avait jamais signalé de Paléozoïque fossilifère parmi les blocs exotiques emballés dans le Trias tellien. Ce premier lambeau n'est selon toute vraisemblance pas une exception et des recherches minutieuses permetront sans nul doute d'en découvrir d'autres.

On arrivera peut-être ainsi à connaître la nature exacte du socle qui dut participer à un intense écaillage avant d'être entraîné avec le Trias dans les nappes de glissement.

(1) M. G. Waterlot a fait un premier examen de mes échantillons et Mlle D. Le Maître s'est chargée de toutes les déterminations.

(2) *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 1re série, n° 11, 1950.

(3) *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 24, 1955.

(4) A. Lambert et J. Flandrin, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 369.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge de la transgression gothlandienne au Sud de l'Anti-Atlas (Maroc)*. Note de MM. **Paul Jacquemont** et **Henri Hollard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la partie Sud-Ouest du domaine de l'Anti-Atlas, la transgression gothlandienne a débuté dès le Llandovery inférieur. Le faciès à graptolites fait suite à des couches à galets de granite qui révèlent l'existence à la fin de l'Ordovicien d'un massif précambrien découvert, situé probablement au Sud ou au Sud-Est.

Au Sud de l'Anti-Atlas, l'Ordovicien se termine par les quartzites du *Djebel Bani* dont les couches supérieures appartiennent au Caradocien [(1), p. 112 et 113].

L'Ashgill n'est pas connu dans tout le Sud marocain et correspond sans doute à une émersion générale, due à la phase taconique [*Ibid.*, p. 114 et 115]. Le Llandovery inférieur (zones 16 et 17) restait également inconnu, comme il l'est, d'ailleurs, sur le bord Nord du massif précambrien d'Yetti-Karet-Eglab et dans les chaînes d'Ougarta (2).

Un élément nouveau concernant l'âge de la transgression gothlandienne est donné par une coupe prise au point d'eau d'Aïn Deliouine, situé sur le flanc Sud du Djebel Bani à l'extrême Ouest des plaines du Dra. Les 40 premiers mètres de cette coupe fournissent le contact du Gothlandien et de l'Ordovicien.

1° Les 25 premiers mètres sont formés d'argiles gréseuses caractérisées par l'abondance de gros grains de quartz détritique. Au premier tiers de l'épaisseur de ces argiles s'insèrent de volumineuses lentilles d'un conglomérat, dont les galets bien roulés sont dispersés au sein d'un abondant ciment gréseux. Il faut noter, entre autres, *des galets de granite*, d'ailleurs peu nombreux, d'un diamètre variant de la taille du poing à 15 cm. Trois ou quatre bancs de grès verdâtres, également à gros quartz, terminent cette assise de base.

2° En quelques mètres la sédimentation change profondément : les grains de quartz disparaissent et l'on passe à des argiles schisteuses roses ou vertes, à cassures gris-beige, contenant des nodules pyriteux.

De nombreux graptolites couvrent les plaques de ces argiles. Les espèces les mieux représentées sont : *Climacograptus scalaris* var. *miserabilis* (z. 14 à 17), *Climacograptus scalaris* (z. 19 à 22), *Climacograptus medius* (z. 16 à 19), *Mesograptus modestus* (z. 16 à 18), autres *Mesograptus* et

Glyptograptus à déterminer (Dét. M. L. Petitot et H. H.). Au-dessus de ces argiles, la série est masquée sur une épaisseur de plus de 100 m.

La faune ci-dessus appartient donc au Llandovery inférieur (zones 16 et 17 d'Angleterre) et, si l'on compare ces faunes avec celles connues jusqu'ici dans le Sud marocain (1) et le Sahara Nord occidental, on constate :

1° L'absence des *Monograptus* qui, par contre, sont fréquents au Llandovery supérieur et au Tarannon;

2° La persistance de genres ordoviciens dont aucune espèce n'est signalée ailleurs qu'à Aïn Deliouine.

Ces deux caractères confirment l'attribution de ce gisement à l'extrême base du Gothlandien.

Les autres gisements connus au Sud du Djebel Bani et qu'énumère G. Choubert (1) appartiennent tous à des zones élevées du Llandovery et au Tarannon. Ces gisements se situent cependant à quelque distance du toit de l'Ordovicien et le contact avec ce dernier est toujours masqué par les éboulis. Deux coupes au tachéomètre nous ont fourni des gisements du Tarannon dont la position par rapport à l'Ordovicien est bien précisée : le premier (oued Aguemmamou au Sud-Ouest d'Akka) est à 95 m du toit de l'Ordovicien et l'on y trouve (Dét. M. L. Petitot et H. H.) : *Monograptus priodon* (z. 22 à 29), *M. marri* (z. 22 à 25), *M.* cf. *flagellaris* (z. 22-23), *M.* cf. *gemmatus* (z. 19 à 21), *M. griestoniensis* (z. 24), *M.* cf. *vesiculosus* (z. 22 à 25), *M.* cf. *sartorius* (z. 25). Le deuxième (Djebel Hamsaïlikh), plus loin à l'Est, au Sud de Foum Zguid, a fourni à 40 m du toit de l'Ordovicien : *Monograptus nuntius* (z. 19 à 22), *M.* cf. *vesiculosus* (z. 22 à 25), *M. marri* (z. 22 à 25), *M. priodon* (z. 22 à 29), *M.* cf. *clintonensis* (z. 22 à 25), *M.* cf. *pandus* (z. 22-24), *M.* cf. *discus* (z. 23 à 25), *M. sartorius* (z. 25), *M. griestoniensis* (z. 24).

Ce dernier gisement, situé très bas, semble impliquer l'absence du Llandovery inférieur et peut-être même de tout le Llandovery. Le gisement d'Oum el Aleg (1), appartenant aussi au Tarannon, est également situé très près du Bani (G. Choubert, renseignement oral).

Il semble ainsi que la transgression a été plus précoce à Aïn Deliouine et, qu'au Llandovery inférieur la mer n'avait pas encore atteint le méridien de Foum Zguid. On sait, d'autre part, que la transgression gothlandienne n'a atteint à cette époque, ni l'intérieur de l'Anti-Atlas où le faciès à Graptolites débute au Tarannon (J. Destombes, renseignement oral) ni les chaînes d'Ougarta, où il débute au Llandovery supérieur (2), ni le massif d'Yetti-Karett-Eglab qui est resté émergé partiellement pendant tout le Gothlandien.

La transgression gothlandienne a donc dû venir de l'Ouest.

En outre, le terme 1 de la coupe d'Aïn Deliouine nous donne quelques indications sur le continent émergé à la fin de l'Ordovicien.

Les galets de granite, si peu nombreux qu'ils soient, indiquent la présence sur ce continent d'un massif granitique dégagé de sa couverture sédimentaire. Il ne peut s'agir que d'un massif précambrien et la formation conglomératique est trop réduite pour qu'on puisse penser à une importante érosion antégothlandienne, ce qui exclut de rechercher l'origine de ces galets dans les massifs précambriens du Nord, en particulier dans celui d'El Ayoun du Dra. Les enveloppes cambriennes et ordoviciennes de ces « boutonnières » sont en effet fort épaisses (au moins 2 000 m) et ne manifestent aucune tendance littorale en s'approchant du cœur des massifs. On est ainsi conduit à rechercher l'origine des granites au Sud. Il est cependant peu probable que de tels galets aient pu franchir la distance de 200 km qui les séparent du massif actuel des Yetti-Karett-Eglab. D'ailleurs la faible extension latérale de ces formations à galets plaide pour une origine plus proche. Comme par ailleurs, la couverture gréseuse cambro-ordovicienne des massifs du Sud est très peu épaisse, on peut supposer qu'à la faveur des mouvements tectoniques, qui ont provoqué l'émersion générale, une faible érosion ait suffi à mettre à nu un massif granitique du socle précambrien, non loin au Sud ou au Sud-Est d'Aïn Deliouine. Une telle proximité du continent africain se trouverait confirmée aussi par les puissantes venues détritiques notées par G. Choubert au Géorgien, à l'Acadien et à l'Ordovicien [(1) (schémas paléogéographiques 3, 4 et 5)].

En conclusion, nous dirons que le continent sur lequel s'avança la mer gothlandienne, a commencé à s'immerger par l'Ouest dès le Llandovery inférieur et qu'il devait exister, en avant de la dorsale précambrienne des Yetti-Karett-Eglab, une zone plus ou moins rigide d'où la couverture cambro-ordovicienne, restée mince, a pu être localement enlevée par l'érosion consécutive aux mouvements taconiques.

(1) G. Choubert, *Notes et Mémoires du Service géologique du Maroc*, n° 100, fasc. 1, 2e partie, 1952.

(2) A. Poueyto, 19e *Congrès géologique international*, *Monographies régionales*, 1re série, n° 15, p. 37-47, Alger, 1952.

GÉOLOGIE. — *Les principaux batholites granitiques du Bocage normand sont antérieurs à la transgression cambrienne.* Note de MM. **Louis Chauris**, **Louis Dangeard**, **Maurice J. Graindor** et **Albert F. de Lapparent**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'accord ne semble pas régner entre les auteurs au sujet de l'âge des massifs granitiques qui affleurent largement dans l'Est du Massif armoricain, entre Laval et le Cotentin. Sont-ils hercyniens ? Sont-ils précam-

briens ? La recherche d'une synthèse cohérente nous ayant conduits à revoir la question, nous sommes parvenus aux conclusions suivantes.

1. Dans certains cas, des contacts visibles permettent vraiment de constater l'antériorité du granite par rapport au Cambrien et au Silurien.

a. Le granite d'Athis est surmonté, à la Roche d'Oëtre, par le conglomérat cambrien, non métamorphique, à nombreux galets de roches briovériennes métamorphisées (1). L'observation d'un nouveau contact nous a permis de recueillir récemment, dans le conglomérat, deux galets d'une aplite identique à celle du massif granitique.

b. Le granite de Vire, si semblable au précédent, est surmonté par les grès arkosiques de la base du Cambrien, exempts de tout métamorphisme de contact, comme l'un de nous vient de le montrer (2).

c. La longue bande du granite d'Avranches a été parfaitement étudiée autrefois, de ce point de vue, par A. de Lapparent (3). Son argumentation rigoureuse, à laquelle il n'y a rien à changer, conclut à une mise en place antérieure au grès armoricain.

2. Pour d'autres cas, où les glissements sur les pentes, dus à la solifluxion, ne permettent pas de saisir avec précision les contacts, la lecture des cartes géologiques détaillées montre une discordance cartographique du Paléozoïque sur le granite et sur son auréole de métamorphisme dans les schistes briovériens. Les contours de la feuille d'Alençon au 1/80 000^{e} sont, en particulier, très parlants.

a. Entre Champéon et la Chapelle-au-Riboul, le granite du Horps apparaît dans une boutonnière d'érosion, sous le poudingue et le grès arkosique cambrien; celui-ci est exempt de tout métamorphisme, comme nous l'avons vérifié au microscope.

b. Le grès armoricain à Tigillites de Bagnoles-de-l'Orne repose sur un granite, altéré en une arène rubéfiée de plus de 10 m d'épaisseur. Plusieurs carrières font voir l'extension du granite arénisé au-dessous du grès, particulièrement dans l'exploitation ouverte à l'Ouest-Nord-Ouest de Bagnoles, près de la cote 242. L'extension et l'épaisseur de cette altération du granite ne permettent guère de l'attribuer à des circulations d'eaux souterraines. Au contraire, son antériorité par rapport au Silurien rendrait compte de l'abondance des feldspaths détritiques dans le grès armoricain.

c. Au Sud de la Ferrière-aux-Étangs, le grès armoricain silurien, et à l'Est de Carrouges, le grès feldspathique cambrien, sont cartographiquement discordants sur le granite de La Ferté-Macé, arénisé et rubéfié, et sur sa large auréole métamorphique dans le Briovérien. Aucun métamorphisme n'est décelable dans le Cambrien ou le Silurien au voisinage du granite. On pourrait objecter que le grès armoricain forme souvent « écran » et n'enregistre guère un métamorphisme de contact. Mais l'arkose cambrienne et les schistes à Calymènes, roches très sensibles au métamor-

phisme, ne présentent pas ici de modification. Les classiques travaux de Ch. Barrois ont montré qu'il en va tout autrement en Bretagne, dans le cas où ces terrains sont proches des granites hercyniens.

3. Des arguments analogues permettront sans doute d'étendre ces conclusions à d'autres massifs. Nous songeons en particulier au granite d'Izé et au granite de Mayenne; mais l'étude de ces régions paraît très complexe.

Les innombrables îlots granitiques de Chausey représentent l'affleurement d'un batholite de forme elliptique, semblable pétrographiquement aux granites d'Athis et de Vire. Il doit donc être rattaché à la même venue.

Déjà, d'ailleurs, l'étude des minéraux lourds des arènes faisait dire à L. Berthois que les batholites du Bocage normand appartiennent sans doute « à un même culot granitique profond ».

4. L'attribution par certains auteurs d'un âge carbonifère à ces granites, que nous venons de dire antérieurs à la transgression cambrienne, reposait essentiellement, d'une part, sur l'observation de muscovite dans le grès armoricain du Neufbourg au contact du granite d'Avranches (4) et, d'autre part, sur la découverte, dans plusieurs préparations, de tourmaline à angles vifs et de mica blanc en sphérolites dans le Cambrien au contact du granite du Horps et d'Izé (5).

Or, la formation de muscovite et de tourmaline n'est point, par elle-même, caractéristique d'un métamorphisme de contact granitique; elle pourrait résulter de venues pneumatolytiques. Rappelons qu'on a signalé (6) la présence de ces minéraux dans le Trias silicifié de La Pernelle (Manche), en l'attribuant à des venues hydrothermales.

5. Il existe pourtant, dans ces régions, des granites incontestablement paléozoïques, pétrographiquement très différents des granites du type de Vire : tels sont le granite de Flamanville et la granulite d'Alençon. On peut y rattacher avec vraisemblance divers pointements granulitiques : Mont Saint-Michel, Mont de Cerisi, bandes granulitiques d'Athis qui recoupent nettement le granite ancien.

Conclusion. — De puissants batholites granitiques se sont donc mis en place à la fin des temps briovériens, soulignant l'importance de la phase cadomienne. Intrusifs au milieu des schistes briovériens fortement redressés, ils donnent tout son sens à la notion de « cordillère » justement attribuée à la région du Bocage normand, dans une récente synthèse du Massif armoricain (7).

(1) M. J. Graindor, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 504.
(2) L. Chauris, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 3092.
(3) *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), **5**, 1877, p. 569; *id.*, **6**, p. 143.
(4) G. Mathieu, *Comptes rendus*, **214**, 1942, p. 1006.

(5) L. Vandernotte, *Thèse*, Paris, 1913; L. Berthois, *Thèse*, Rennes, 1935.

(6) L. Dangeard, L. Berthois et C. Pareyn, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 440.

(7) P. Pruvost, *Ann. Hébert et Haug*, 7, 1949, p. 345.

PÉTROGRAPHIE. — *Révision de la famille des Niligongites.* Note de M. Marcel E. Denaeyer, présentée par M. Pierre Pruvost.

Révision faite d'après des documents inédits de A. Lacroix et de nouvelles observations de l'auteur sur les laves du Kivu. Quelques modifications à la classification des Niligongites sont proposées.

En 1933, A. Lacroix introduisait dans sa *Classification des Roches éruptives*, entre la famille des Missourites et celle des Ijolites, la famille des Niligongites. Celle-ci comprend les roches feldspathoïdiques sans feldspath caractérisées par la présence de leucite et de néphéline en proportions sensiblement égales et par des valeurs du rapport moléculaire $K_2O : Na_2O$ comprises entre 1,268 et 0,600. Ces valeurs correspondent à la quasi-égalité en poids de ces oxydes ou à un léger excès de la potasse sur la soude [paramètre $s = 3$ à $3\,(4)$].

Afin de pouvoir inclure dans cette famille des roches qui en sont chimiquement très voisines et minéralogiquement très semblables, je suis porté à y admettre celles qui présentent un léger excès de soude, sans que celui-ci dépasse de 20 % le rapport pondéral, théoriquement égal à l'unité, des alcalis. J'ai déjà proposé la même modification dans un autre cas, celui des *kivites* (1). Le paramètre s peut alors atteindre $'4$.

Le barylite essentiel des roches niligongitiques est l'augite, souvent titanifère ou ægyrinique. L'olivine y est très effacée. Par contre, la mélilite y est souvent abondante, ce qui se traduit par une valeur élevée du paramètre k (3 à 5) (*mélilitites leucitiques sodopotassiques*). Parmi les minéraux accessoires, les minerais et l'apatite dominent et la pérowskite n'est pas rare.

Le type canonique des Niligongites est la forme grenue. Celle-ci n'existe qu'en blocs isolés rejetés sur les bords du cratère du Nyiragongo (ex-Niligongo), volcan actif de la chaîne des Virunga, au Kivu (Congo belge). A. Lacroix l'avait signalée en 1923, dans sa *Minéralogie de Madagascar* (t. III, p. 267) sous le nom d'*ijolite leucitique*, d'après les anciennes descriptions de Rosenbuch (1908) et de Finckh (1912) et une analyse de Kluss. En fait, il n'a créé la famille des Niligongites qu'après l'étude, restée inédite, de matériaux de la mission F. Delhaye (1922-1923), conservés au Laboratoire de Minéralogie du Muséum et analysés par F. Raoult. Grâce à M. J. Orcel et M^me^ E. Jérémine qui me les ont communiqués

et à la suite de mes missions au Kivu (1952 et 1954), j'ai pu effectuer une révision de la famille en question.

Dans une Note manuscrite, Lacroix distingue, outre la forme grenue, une forme « doléritique », caractérisée par l'allongement des cristaux de pyroxène qui sont englobés par les feldspathoïdes. Je l'ai trouvée à plusieurs reprises dans les coulées du Nyiragongo. Il faut y ajouter une forme microgrenue, porphyrique ou aphyrique, assez fréquente, elle aussi. Quant à la forme microlitique, Lacroix la désigne, dans sa *Classification*, sous le nom de *leucitite néphélinique*. Ce nom, pouvant prêter à confusion avec celui des leucitites véritables contenant encore de la néphéline en quantité appréciable, mais ne répondant pas aux caractères chimicominéralogiques définis plus haut, je propose de reprendre le nom composé de « *leucit-néphélinite* » déjà utilisé par Rosenbuch.

En vertu de la remarque relative au rapport des alcalis, faite précédemment, on peut aussi comprendre sous ce nom les *albanites néphéliniques* de Lacroix. Difficiles à distinguer en lames minces des leucit-néphélinites, elles ne diffèrent de celles-ci que par un léger excès de soude [$s = (3)4\text{-}'4$] et par l'existence d'anorthite virtuelle ($r = 2$). Mais celle-ci apparaît aussi dans les formes grenues et doléritiques.

La forme microlitique comporte encore des faciès mélanocrates, voire limburgitiques, connus dans les laves du Nyiragongo, au Mont Elgon, à Madagascar et au Maroc : ce sont les *ankaratrites sodopotassiques*, pauvres en alcalis, mais toujours caractérisées par la quasi-égalité en poids de ceux-ci. Elles sont tantôt à leucite, tantôt à néphéline exprimées, sauf dans les faciès limburgitiques.

Enfin, Lacroix rattache à la famille des Niligongites des roches grenues qui sont leurs équivalents hétéromorphes. Ce sont : l'*arkite* (pseudomorphoses de leucite en orthose et néphéline, néphéline automorphe, augite ægyrinique et mélanite abondante), la *turjaïte* (mélilite abondante, néphéline et biotite) et l'*algarvite* (biotite abondante, diopside ægyrinique et néphéline), connues par les travaux de H. S. Washington, W. Ramsay et A. Lacroix.

Le terme de « Niligongite » a été récemment détourné de son sens primitif par Th. S. Sahama (*) qui a suggéré de lui donner une signification purement chimique couvrant toutes les formes, cristallines et semi-cristallines, en raison des passages des unes aux autres. Cette proposition paraît contraire aux principes généralement admis de la nomenclature pétrographique, basée sur la composition minéralogique et la structure. Au cours d'un récent échange de vues, M. Sahama a bien voulu se ranger à cette manière de voir.

Je groupe ci-après les analyses et les paramètres magmatiques des

membres de la famille des Niligongites qui se rapportent aux types de la collection du Muséum, réunis par Lacroix. Les analyses A et F sont inédites.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	I.
SiO_2.....	41,92	42,60	40,74	39,70	35,82	40,38	44,40	31,41	43,84
Al_2O_3.....	18,43	16,35	21,55	15,06	14,14	4,84	19,95	10,33	12,03
Fe_2O_3.....	4,83	4,30	4,92	5,19	4,19	8,93	5,15	7,91	5,33
FeO.....	5,67	7,30	4,37	7,97	7,09	6,71	2,77	6,10	6,30
MnO.....	0,21	0,28	0,37	0,11	0,53	0,36	0,08	0,27	0,00
MgO.....	2,81	2,90	2,63	4,28	4,82	10,89	1,75	6,93	8,59
CaO.....	10,28	12,70	9,16	13,62	16,34	17,99	8,49	18,90	8,88
Na_2O.....	5,58	4,32	6,05	5,78	5,62	1,69	6,50	4,38	6,37
K_2O.....	5,66	4,86	5,82	4,82	4,99	1,54	8,14	3,85	3,76
TiO_2.....	2,64	2,70	2,18	3,02	2,59	3,30	1,53	3,88	4,12
P_2O_5.....	0,56	1,42	0,39	0,84	1,31	0,75	0,37	4,14	0,38
H_2O^+.....	1,27	0,00	1,14	–	0,17	2,68	1,17	0,98	0,32
H_2O^-.....	0,27	0,00	0,38	–	0,48	–	0,24	0,13	0,29
CO_2	–	0,56	0,25	–	1,77	–	–	0,44	0,17
Cl_2	–	–	–	tr.	0,06	–	–	–	–
SO_3.....	–	–	–	–	0,00	–	–	–	–
Na_2S.....	–	–	–	–	–	–	–	0,15	–
	100,13	100,29	99,95	100,34	99,92	100,06	100,54	99,80	100,38

A. (II) III.8(9).'2.3(4) [2'.(2)1.3.3] : *Nililongite*, bloc projeté, cône du Nyiragongo. (Muséum N^{92}). An. de F. Raoult.

B. III.'8.2.3' [2.1.3.3'] : *Niligongite doléritique*, id. (Muséum N^{93}). An. de J. Heirwegh (Lab. Minéralogie, Univ. Bruxelles).

C. II.8.2.3(4) ['3.(2)3.'3.3] : *Microniligongite* porphyrique, id. (Muséum N_{166}). An. de F. Raoult.

D. III.9.1. (3)4 [2.3.3.3] : *Leucitnéphélinite* mélilitique aphyrique, Nyiragongo. (Muséum N_{165}). An. de F. Raoult.

E. III.9.1.3 (4) [2.'5.3.3] : *Mélilitite sodopotassique*, aphyrique, volcan Bushwaga (Virunga). (Muséum N_{194}). An. de F. Raoult.

F. IV'.'9.1'.(3) 4 [2.1'.3.2] : *Ankaratrite sodopotassique* mélilitique, Nord de Koïtobbos, Mont Elgon (Kenya). (Muséum N_{82}). An. de Sahlbom.

G. II.9.1.3.[2'.1(2).(3)4.3] : *Arkite*, Magnet Cove (Arkansas). (Muséum N^{19}). An. de H. S. Washington *in* H. S. Washington, *J. of Geol.*, 9, 1901, p. 616.

H. (III) IV.9.1.3 (4) [2'.4(5).3.2'] : *Turjaïte*, 'presqu'île de Kola. (Muséum N^{114}). An. de Eskola *in* W. Ramsay, *Géol. Fören. i. Stockholm Forh.*, **48**, 1921, p. 488.

I. III (IV).9.1.'4 ['2.2.2'.2] : *Algarvite*, Navete, Caldas de Monchique, prov. Algarve (Portugal). (Muséum N^{68}). An. de F. Raoult.

(1) M. E. Denaeyer et D. Ledent, *Acad. R. Sc. Col., Bull.*, **21**, 1954, p. 1579-1587.

(2) *Ann. Acad. Sc. Fennicae*, série A, **3**, n° 35, 1953, p. 16.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'incorporation de* $^{14}CO_2$ *dans les aminoacides des feuilles de* Bryophyllum Daigremontianum *Berger en photosynthèse.* Note de M^lle^ **Marie-Louise Champigny**, présentée par M. Raoul Combes.

Les feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum* Berger exposées 6 mn à la lumière en présence de $^{14}CO_2$ montrent une intégration de ^{14}C dans presque tous les aminoacides libres. La quantité fixée augmente avec l'intensité lumineuse. A l'obscurité, par suite de la β-carboxylation, sept acides aminés sur les treize présents sont marqués.

Les feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum* Berger détachées de pieds cultivés sur milieu nitraté, sont exposées 6 mn à l'obscurité ou à la lumière (5 000 et 20 000 lux), dans des atmosphères à 0,1 % de CO_2 contenant 2/10^e^ de millicurie de ^{14}C.

Le fractionnement sur résines des extraits permet de séparer les acides aminés, les sucres, puis les acides organiques plus les sucres phosphorylés (tableau I).

Tableau I.

Activités en coups par minute pour 1 g de substance sèche et pourcentages dans les différentes fractions.

	Fraction soluble				Fraction insoluble	
	totale.	ac. organ. + suc. phosph. (%).	sucres (%).	acides aminés (%).	totale.	protéines (%).
Obscurité.....	223 000	95,1	0,58	4,3	6 030	50
5 000 lux.....	867 000	57	19	24	57 000	7,6
20 000 lux.....	3880 000	49	35,5	15,5	1171 245	5,2

Les pourcentages d'activité sont très voisins de ceux trouvés par Norris et coll. (1) pour *Kalanchœ* sp.

La fixation de CO_2, non négligeable à l'obscurité en raison de la β-carboxylation, est plus importante à la lumière et croît avec l'intensité lumineuse. L'intégration de CO_2 dans les aminoacides libres comparés aux sucres et aux acides organiques, est presque deux fois plus importante à 5 000 lux qu'à 20 000 lux. A l'obscurité, la fixation de $^{14}CO_2$ dans la fraction insoluble ne représente que 2,6 % de la radioactivité totale, dont la moitié pour les protéines. Au cours de la photosynthèse, 6,2 % du $^{14}CO_2$ se trouvent dans la fraction insoluble à 5 000 lux et 23 % à 20 000 lux. A 20 000 lux la synthèse des sucres insolubles est relativement plus importante que celle des protéines qui ne renferment que 5,2 % de l'activité de la fraction insoluble.

Les variations des quantités des différents aminoacides libres séparés par chromatographie sur papier sont suivies par dosages (coloration après élution selon Moore et Stein et selon Steward). La vitesse de l'incorporation du $^{14}CO_2$ y est connue par mesure de la radioactivité (tableau II).

Tableau II.

Teneurs en aminoacides, en microgrammes par gramme de substance sèche et pourcentages de l'activité (A %).

	Obscurité.		5000 lux.		20 000 lux.	
	(µg).	(A %).	(µg).	(A %).	(µg).	(A %).
Acide aspartique.....	89	19	175	0,6	359	16,1
Acide glutamique.....	745	21,5	220	11	1 355	12,9
Sérine	270	≃ 0	910	1,5	1 654	5
Glycocolle.....	–	0	1 025	1,2	59	0
Thréonine.....	135	0	–	0	4 220	1
Alanine	745	12,6	1 048	75	3 036	59
β-alanine.....	284	16,1	316	4		
γ-aminobutyrique.....	89	0	91	0	2 088	1
Valine	51	0	230	0	99	0,5
Leucine.....	234	4,1	900	3	264	3,5
Arginine.....	274	13	291	1,5	297	0,35
Méthionine.....	–	–	–	–	1 071	0,35
Tyrosine.....	–	–	–	–	–	0,35
Asparagine	47	0	–	0	345	0
Glutamine.....	308	0 (*)	385	0	3 045	0
Deux inconnus.....	–	13,3	–	1,1	0	0

(*) Dans une seconde expérience, la glutamine contenait 10 % de la radioactivité.

En 6 mn à l'obscurité, sept aminoacides sont marqués. La radioactivité est à peu près également répartie entre cinq d'entre eux. L'activité spécifique relative (activité retrouvée par C de chaque acide) est plus grande pour l'acide aspartique, la β-alanine et l'arginine. Les hautes activités de l'acide aspartique et de la β-alanine traduisent vraisemblablement l'intensité de la β-carboxylation [*cf.* S. L. Ranson (2)]. Pour l'arginine, les résultats s'accordent avec ceux de B. J. Rogers (3), Racusen et coll. (4).

Pour chaque aminoacide, la quantité absolue de $^{14}CO_2$ fixé augmente avec l'intensité lumineuse. L'assimilation des nitrates accompagne alors la synthèse accélérée des chaînons carbonés. A 5 000 lux, les activités spécifiques de l'alanine, de l'acide glutamique et de l'arginine sont plus élevées qu'à 20 000 lux. Pour cette forte intensité les chaînes carbonées synthétisées sont surtout engagées dans la voie glucidique. On remarque le marquage de la β-alanine, et à 20 000 lux de l'acide γ aminobutyrique. Le marquage de la valine et de la leucine exige la présence d'un fort pouvoir réducteur.

J'ai observé également au cours de durées plus longues (7 h) une aminogenèse d'autant plus intense que l'intensité lumineuse est plus forte. Elle intéresse alors tous les aminoacides, sauf l'acide glutamique et la glutamine.

(1) L. Norris, R. E. Norris et M. Calvin, *J. Exp. Botany*, 6, n° 16, 1955, p. 64-74.

(2) *The New Phytologist*, 53, 1954, p. 28-30.

(3) *Amer. Soc. Plant Physiol. Meeting*, Pullman Washington, juin 1954.

(4) D. Racusen et S. Aronoff, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 51, 1954, p. 68-78.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la vincamédine, alcaloïde cristallisé du* Vinca difformis *Pourr.* (*Apocynacées*). Note de MM. **Maurice-Marie Janot**, **Jean Le Men** et **Youssef Hammouda**, présentée par M. Marcel Delépine.

Après avoir rappelé la position systématique du *Vinca difformis* Pourr. dans le genre Vinca, les auteurs relatent l'extraction et la caractérisation d'un alcaloïde nouveau : la vincamédine, $C_{21}H_{28\ (ou\ 26)}O_4N_2$.

Vinca difformis Pourr. est une pervenche croissant au voisinage du littoral méditerranéen, notamment en France et en Espagne. Étudiée par de nombreux auteurs, cette plante a reçu les noms suivants : *V. acutiflora* Bertol., *V. intermedia* Tausch., *V. major* L. *var. glabra* F. Schultz, *V. media* Hoffmgg. et Link, *V. obtusiflora* Pau. et même *Pervinca media* (Hoffmgg. et Link) Caruel. Par son port elle rappelle la grande pervenche (*V. major* L.) et selon le regretté botaniste Marcel Pichon (1), les différences entre ces deux plantes sont peu marquées. L'examen d'échantillons divers met en évidence de nombreuses formes de passage, aussi ce spécialiste de la famille des Apocynacées, considère-t-il *Vinca difformis* comme une simple variété de l'espèce *Vinca major* L.

Il est donc très intéressant de vérifier si, du point de vue chimique, il en est également ainsi et, en particulier, de comparer le ou les alcaloïdes, que l'on en peut extraire, à ceux que nous avons précédemment isolés de la grande pervenche (2), (3), (4).

L'échantillon utilisé provient d'Espagne. Il comporte tous les caractères du genre *Vinca*. Morphologiquement très différent du *Vinca minor* L., il se distingue également du *Vinca major* L. type par l'absence de cils marginaux sur les feuilles et les sépales.

L'extraction des alcaloïdes a été effectuée de la façon suivante : la matière première réduite en poudre est alcalinisée par l'ammoniaque et épuisée par l'éther qui extrait les bases alcaloïdiques déplacées. Ces dernières sont purifiées par passages successifs en phase aqueuse acide, puis après déplacement, en phase éthérée.

Les feuilles renferment 1,1 % d'alcaloïdes totaux et les tiges sensiblement moins. Dans un cas comme dans l'autre, ces bases brutes sont mises en solution dans le benzène et chromatographiées sur alumine. Elles donnent par élution au benzène un même alcaloïde qui, purifié par cristallisation

dans le cyclohexane et sublimé dans le vide, se présente en prismes massifs : F 185° (bloc de Maquenne ou tube capillaire); $[\alpha]_D^{20} = -66° \pm 2°$ ($c = 0{,}52$; chloroforme); le réactif de Keller donne une coloration rose. Cet alcaloïde que nous croyons nouveau a reçu le nom de *vincamédine*.

La vincamédine répond à la formule brute $C_{24}H_{28\text{ ou }26}O_4N_2$, calculé %, C 70,56; H 6,91; N 6,86; O 15,67; trouvé % (moyennes de quatre déterminations), C 70,88; H 7,04; N 6,96; O 15,68; elle présente un OCH_3 et un $(N)CH_3$; respectivement calculé %, 7,6 et 3,67; trouvé %, 7,63 et 3,93; mais pas d'hydrogène mobile décelable par la méthode Zerewetinoff.

Le spectre ultraviolet (*fig.* 1) présente deux maximums λ 250 mμ ($\log\varepsilon$ 3,92) et λ 295 mμ ($\log\varepsilon$ 3,45) et correspond à l'absorption d'un chromophore indolinique.

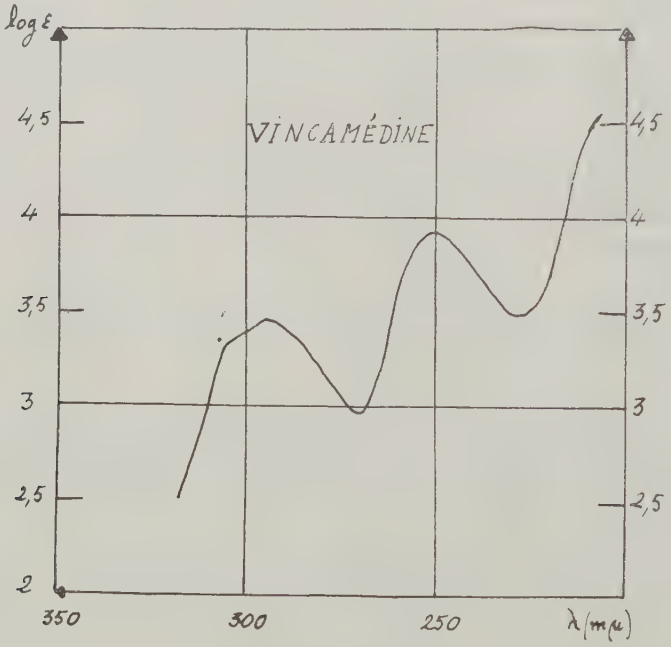


Fig. 1.

Le spectre infrarouge (*fig.* 2) pris en suspension dans le nujol, montre deux bandes à 5,8 et 5,9 μ dans la région d'absorption du groupe C = O, une bande à 6,2 μ, ainsi que de nombreuses bandes intenses dans la région 12 à 14 μ, se rapportant au noyau aromatique substitué.

L'interprétation des résultats précédents conjointement à ceux acquis dans l'étude de la structure, demeure encore difficile. Il semble toutefois qu'on puisse considérer la vincamédine comme un alcaloïde dihydroindolique apparenté à ceux, déjà nombreux, isolés de diverses Apocynacées

des genres *Rauwolfia*, *Picralima*, *Amsonia*, *Kopsia*, et même *Vinca*, ainsi que de plusieurs Loganiacées du genre *Strychnos*.

Si la pervenche ici étudiée : *Vinca difformis*, a pu être considérée du point de vue systématique comme une simple variété de l'espèce linnéenne

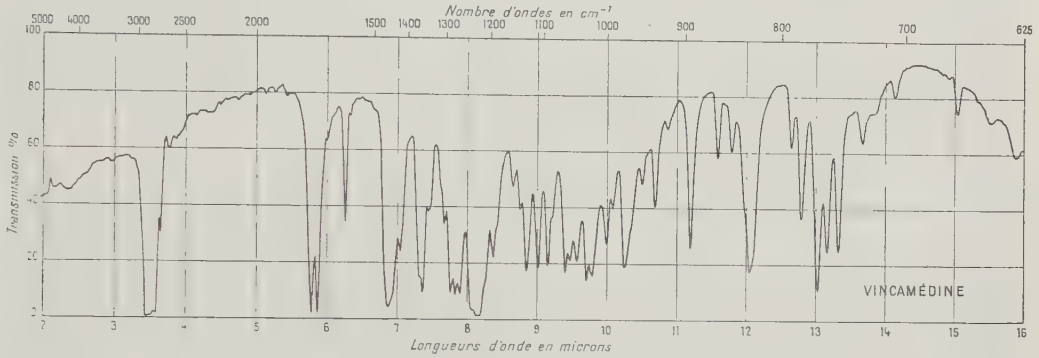


Fig. 2.

Vinca major ou grande pervenche, elle s'en distingue nettement, du point de vue chimique, puisqu'aucun des quatre alcaloïdes jusqu'ici isolés de celle-ci : réserpinine, akuammine (vincamajoridine), vincamajoréine et vincamajine, ne s'identifie à la vincamédine décrite dans cette Note.

(1) *Bull. Muséum*, 2e série, 23, 1951, p. 439.

(2) M.-M. Janot et J. Le Men, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2550; 240, 1955, p. 909.

(3) M.-M. Janot, J. Le Men, K. Aghoramurthy et Sir R. Robinson, *Experientia*, 11, 1955, p. 343.

(4) M.-M. Janot et J. Le Men, *Ann. Pharm. fr.*, 13, 1955, p. 325; *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 767.

CHIMIE AGRICOLE. — *Échanges isotopiques du potassium peu mobile des sols.* Note de MM. **Claude Tendille**, **Jean Grenier de Ruere** et **Georges Barbier**, présentée par M. Francis Perrin.

L'addition d'ions K marqués (^{42}K) à un sol en présence d'eau permet de constater qu'après des échanges ultra-rapides, la proportion en solution des ions K préexistant dans les particules solides continue à augmenter lentement. Les dessiccations augmentent notablement cette proportion. La fixation du potassium des engrais dans le sol étudié n'apparaît pas comme foncièrement irréversible.

La rétention du potassium dans le sol comporte deux phases successives : des échanges rapides et réversibles à la surface des particules solides, suivis d'une lente pénétration d'ions potassium à l'intérieur de particules minérales. Il reste à savoir si cette pénétration est limitée par la possibilité

d'un lent retour des ions potassium en surface, ou si elle est irréversible (par blocage d'ions potassium dans des argiles illitiques notamment). Or la technique des traceurs isotopiques permet de rechercher si un transfert d'ions dans une direction donnée est accompagné ou non de déplacements individuels d'ions de même espèce dans la direction opposée. En d'autres termes, la technique isotopique doit permettre de savoir si à l'équilibre chaque ion potassium passe une partie de son temps à l'extérieur des particules solides, et l'autre partie à l'intérieur, ou si au contraire une fois entré, il reste de façon permanente à l'intérieur.

1. *Cinétique des échanges isotopiques de potassium dans le sol.* — 150 g d'un sol de limon ont été agités avec 150 cm³ d'une solution diluée de $CaCl_2$, contenant 4,1 mg de potassium sous forme de $^{42}K_2CO_3$ (5 mC/g de potassium au départ permettent de doser pendant 5 jours environ la radioactivité restée en solution dans ces conditions). Au bout d'un temps variable, on a déterminé le potassium du sol isotopiquement échangé (= isotopiquement dilué) qui est le quotient diminué du potassium ajouté de la radioactivité totale introduite par la radioactivité spécifique du potassium mesurée en solution.

	Minutes.							Heures.		Jours.	
Temps.....	0	0,6	1,6	3,6	10,6	31	60	3	7,5	1	3
	K isotopiquement échangé, par million de terre										
»	0	284	295	311	322	316	319	329	330	332	334

Le diagramme de ces résultats, en fonction du temps, comporte une branche presque verticale (échanges superficiels) suivie d'une branche presque horizontale, la cassure correspondant à un temps de l'ordre de 4 mn. Cependant l'étude statistique de la corrélation : K-log temps supporte l'hypothèse (84 % de probabilité) que cette deuxième branche est lentement ascendante, c'est-à-dire que la proportion en solution des ions potassium préexistants augmente lentement.

2. 10 sols d'origine diverse ont été agités 24 h avec une solution contenant ^{42}K, dans les mêmes conditions que ci-dessus. On a ensuite ajouté de l'acétate d'ammonium jusqu'à concentration molaire, et filtré 10 mn plus tard. Le potassium isotopiquement échangé a été comparé au potassium extractible par lessivages au moyen d'une solution molaire d'acétate d'ammonium, répétés jusqu'à disparition « pratiquement » totale du potassium dans le filtrat.

Potassium échangé par million											
	isotopiquement.	60	91	98	189	221	352	390	661	760	795
	chimiquement..	53	75	85	158	199	320	373	633	668	692

Le potassium isotopiquement échangé est dans tous les cas supérieur

au potassium extractible; la différence représente la portion non extractible de potassium préexistant qui se trouve mélangé avec ^{42}K introduit.

3. *Influence des alternances de dessiccation et d'humectation.* — 150 g de sol ont été humectés avec une solution ^{42}K, puis desséchés à 65-70°, réhumectés et ainsi de suite quatre fois. D'autres échantillons ont été maintenus humides sans dessiccation (essais dits « contact »). D'autres ont été soumis à 10 mn d'ébullition.

Par million de terre.....	Sol de limon pauvre en K.			Le même sol enrichi en K.		
	Contact.	Dessiccations.	Ébullition.	Contact.	Dessiccations.	Ébullition.
K isotopiquement échangé...	86	118	89	278	338	292

Les dessiccations alternant avec des humectations ont augmenté (significativement au seuil de probabilité 95 %; 3 répétitions) le potassium isotopiquement échangé, c'est-à-dire ont diminué la radioactivité spécifique du potassium du filtrat. Ce résultat était dû en l'espèce à une diminution de la radioactivité du filtrat, alors que sa concentration en potassium était sensiblement la même que dans les essais « contact ». Ce qui prouve que sous l'effet des dessiccations-humectations, des ions potassium de l'extérieur ont pénétré dans les particules solides, et ont été remplacés par des ions potassium venant de l'intérieur.

Conclusion. — Cette Note avait surtout pour but de montrer que malgré sa courte période (12,4 h), ^{42}K est utilisable pour étudier de l'extérieur des diffusions relativement lentes du potassium dans les minéraux du sol. Les premiers résultats obtenus montrent que des ions potassium retenus à l'état non immédiatement échangeable, conservent une certaine mobilité dans les sols étudiés, et que les alternances de dessiccation et d'humectation, connues depuis longtemps comme favorisant la fixation du potassium récemment ajouté, peuvent tout aussi bien favoriser la libération du potassium antérieurement fixé.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches pharmacologiques sur les métachronoses audiogènes.* Note (*) de M. **Paul Chauchard** et M^me^ **Henriette Mazoué**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons montré (1) que, hormis le cas de quelques lignées de Souris insensibles, Rats et Souris présentaient, sous l'effet des sons aigus et intenses et des ultrasons aériens, des modifications caractéristiques de leurs chronaxies nerveuses motrices, l'intensité de ce phénomène et sa durée chiffrant la perturbation produite par l'agent physique dans les centres

nerveux. Il existe deux types de métachronoses audiogènes, celles produites par les sons aigus ou les ultrasons émis de façon continue entre 4 500 et 19 000 Hz (Rat) ou 60 000 Hz (Souris) et qui ne concernent que les centres de la base (persistance sous anesthésie) et pas l'écorce cérébrale, ce qui supprime l'isochronisme existant normalement entre les neurones moteurs corticaux et périphériques, et celles déclenchées par les sons plus graves au-dessous de 4 500 Hz et donnés de façon rythmée discontinue, qui a un siège essentiellement cortical (disparaît sous anesthésie) et où l'isochronisme se maintient par suite de la répercussion de subordination de la variation corticale sur les chronaxies périphériques grâce à l'intervention des centres régulateurs.

Il nous a paru intéressant ([2]) de rechercher l'influence sur ces deux types de métachronose de divers agents pharmacodynamiques connus pour leur action dépressive sur les centres nerveux et couramment utilisés en thérapeutique psychiatrique ou psychosomatique. L'administration de ces corps est faite par la voie intrapéritonéale et on teste les effets du son de 1 à 3 h après injection, l'effet propre de la substance sur les chronaxies ayant alors disparu, en mesurant par notre méthode habituelle les chronaxies motrices d'extension et de flexion des orteils au niveau des nerfs périphériques et des neurones moteurs corticaux sur l'animal éveillé. Nous avons procédé à plusieurs tests de sons continus ou discontinus sur 5 Rats par produit, des essais complémentaires ayant été effectués sur des Souris sensibles ou résistantes de diverses lignées Frings.

1. La *chlorpromazine* à des doses de 0,5 à 2,5 mg/kg rend les sons aigus et les ultrasons totalement inefficaces sur les chronaxies; avec les sons discontinus, la métachronose corticale par action directe du son subsiste, mais elle ne retentit plus sur les chronaxies périphériques qui restent invariables, l'hétérochronisme n'étant jamais, comme dans tous les cas analogues, suffisant pour empêcher la transmission dans les conditions de l'expérimentation. Ceci s'accorde avec le mode d'action de la chlorpromazine sur les centres de la base dont nous avons montré qu'il empêche toute métachronose de subordination, qu'elle soit directe ou réflexe ([3]). Ajoutons que chez des Souris sensibles de lignées Frings, la chlorpromazine n'a cependant pas empêché la production de crises convulsives audiogènes et dans ce cas, après la crise, les chronaxies ont été modifiées. Suffisante pour empêcher l'irritation latente que décèle la chronaximétrie, la chlorpromazine ne suffit donc pas à supprimer tout effet réflexe des sons chez des sujets sensibles.

2. Avec la *réserpine* (0,5 mg/kg), corps dont nous avons montré ([4]) qu'elle avait une action dépressive corticale n'empêchant pas les métachronoses de subordination, puisque celles-ci dépendent des centres régulateurs basilaires qui ne sont pas touchés à l'inverse de ce qui se passait

avec la chlorpromazine, on constate la persistance des métachronoses par sons et ultrasons continus, contrastant avec la disparition de toute métachronose aussi bien corticale que périphérique sous l'effet des sons graves rythmés : l'écorce cérébrale y est devenue insensible et l'absence du phénomène cortical va de pair avec l'inexistence de sa répercussion périphérique.

3. Avec le dicarbamate de 2-méthyl-2-*n*-propyl-*l*-3-propanediol (*miltown*) ou le carbamate de méthyl-3 pentyne-1 *ol*-3 (*N-Oblivon*) à la dose de 1 cg/kg, substances qui mettent à l'abri l'écorce des perturbations périphériques et inversement, en agissant électivement sur les centres régulateurs de la base, empêchant aussi bien la répercussion corticale des perturbations de la base que le retentissement périphérique des métachronoses corticales, il n'y a aucune modification des métachronoses par sons aigus ou ultrasons continus qui agissent normalement sur les chronaxies périphériques. Pour les sons discontinus, la métachronose corticale subsiste, mais elle ne se transmet plus à la périphérie. Rappelons que du point de vue clinique, Halpern avait observé une disparition de la crise audiogène du Rat sous l'effet du N-oblivon.

Nous voyons donc que les diverses substances étudiées modifient de façon spécifique les deux types de métachronoses audiogènes, ce qui confirme à la fois la dualité d'origine de ces métachronoses suivant les modalités que nous avions indiquées et le mode d'action électif sur les divers étages de centres nerveux des diverses substance utilisées.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) R. G. Busnel, P. Chauchard et H. Mazoué, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2259 et 240, 1955, p. 2347.

(2) R. G. Busnel a mis à notre disposition toute son installation acoustique.

(3) P. Chauchard, *Thérapie*, 10, 1955, p. 502.

(4) P. Chauchard et H. Mazoué, *C. R. Soc. Biol.*, janvier et avril 1955.

PHYSIOLOGIE. — *Le rôle de l'hypertension d'origine mécanique dans la genèse des lésions du système artériolaire chez le Rat.* Note (*) de M. **Jack Baillet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Depuis Bright, en 1836, de nombreux auteurs (Gull et Sutton, Kernohan, Anderson et Keith, Wilson et Pickering) établissent une relation entre les lésions artériolaires communément retrouvées dans les maladies hypertensives expérimentales ou spontanées et le régime tensionnel anormal existant dans la lumière vasculaire.

Nous avons voulu vérifier cette hypothèse en étudiant d'abord les

modifications histologiques observées au niveau de l'artériole au cours d'une hypertension aussi purement mécanique que possible.

Dans ce but, nous avons réalisé, en série, chez le Rat, une sténose de l'aorte thoracique. Si l'on installe une telle sténose chez des animaux jeunes, leur croissance exagère le degré relatif de striction provoqué lors de l'intervention.

La thoracotomie que l'on doit pratiquer pour atteindre l'aorte nécessite un contrôle per-opératoire de la respiration. Nous avons mis au point un système simple qui remplit ce but (1). L'ajustement de l'appareil à respiration artificielle sur l'animal se fait par un orifice de trachéostomie. Cette technique a un double avantage : elle évite, d'une part, le passage d'une canule à travers l'orifice glottique, source de spasme, d'œdème au détubage, et par conséquent d'asphyxie secondaire; d'autre part, en laissant l'orifice de trachéostomie béant après l'intervention, on assure une ventilation facile dans les jours qui suivent. L'orifice est cicatrisé complètement après cinq à sept jours et l'animal retrouve une respiration normale par les voies naturelles. La thoracotomie permet la mise en place sur l'aorte thoracique, juste au-dessous du croisement de l'aorte par la veine azygos, d'une ligature d'un fil de soie serrée sur un calibre qui laissera, après son ablation, la lumière vasculaire rétrécie au calibre standard voulu (8/10e de millimètre pour un rat de 100 g environ).

Nous avons réussi cette intervention en série chez 200 rats qui ont survécu de façon prolongée (au moins trois mois). Chez ces animaux ainsi opérés, nous avons étudié les modifications de la pression artérielle, et, à des stades variables de l'évolution, les aspects anatomiques, macroscopiques et microscopiques des différents viscères.

La pression artérielle a été mesurée par une technique dérivée de celle de Griffith : en repérant par épiscopie la disparition du mouvement des globules rouges dans les capillaires, en aval d'une zone soumise à une compression progressive. Alors que, chez les animaux témoins, la pression dans la patte postérieure est supérieure à celle de la patte antérieure et voisine de 90 mm de Hg, chez les animaux opérés, la pression de la patte antérieure est supérieure à celle de la patte postérieure et égale ou supérieure à 110 mm de Hg.

La seule modification anatomique est l'hypertrophie cardiaque. Les études statistiques de Rytand ont montré que le poids du cœur varie normalement si peu que son coefficient de variation dans un domaine de poids somatique de 10 g est seulement de 3,7 % et que l'on peut considérer une variation de 12 % comme sans appel. Or, dans une série homogène de 20 animaux opérés, l'hypertrophie, par exemple, est inférieure à 15 % chez 3 animaux, situés entre 20 et 50 % chez 12 animaux, supérieure à 50 % chez 5 animaux.

Il ne s'installe aucune modification histologique des artérioles chez les animaux opérés, porteurs d'un rétrécissement aortique expérimental important, par rapport aux animaux témoins; il n'y a pas non plus de différence entre les artérioles des portions sus- et sous-stricturales de l'organisme.

Nous avons alors confronté ces résultats avec ceux fournis par de nombreuses séries d'expériences comparatives, que nous ne ferons pour l'instant que mentionner.

L'ablation d'un rein avec enveloppement du rein restant dans la cellophane, suivant la technique de Page, détermine une hypertension et une hypertrophie analogues à celles obtenues par coarctation aortique, mais en plus, des lésions importantes de nécrose artériolaire avec granulome périartériolaire.

L'ablation d'un rein, chez des animaux ayant subi une sténose de l'aorte thoracique, fait apparaître des lésions artériolaires comparables à celles provoquées par néphrectomie unilatérale et enveloppement du rein restant dans la cellophane.

En somme, le trouble hémodynamique dû à l'hypertension purement mécanique ne conditionne pas, à lui seul, l'apparition des lésions artériolaires propres aux maladies hypertensives; il faut, en plus, l'intervention d'autres facteurs, parmi lesquels l'altération des fonctions rénales joue un rôle important : nous le montrerons ultérieurement.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) J. Baillet, Thèse Doctorat ès Sciences, Paris, 1956, 232 pages, 19 planches.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Variations caractéristiques des réponses sensorielles « associatives » du cortex cérébral du Chat en fonction du degré général d'activation corticale.* Note de MM. **Pierre Buser** et **Pierre Borenstein**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Lorsqu'à une préparation de Chat curarisée et sortie de narcose, on applique une stimulation périphérique (visuelle, auditive, somesthésique), il apparaît que la classique réponse primaire, réaction électrique propre à l'aire sensorielle sollicitée, ne constitue pas le seul signe d'activation du cortex cérébral par l'incitation périphérique : un examen attentif du tracé (souvent facilitée par superposition graphique des oscillogrammes de plusieurs réponses successives) permet en effet (1) d'identifier des réactions « secondaires », plus tardives et à grande extension corticale. Leur répartition, qui intéresse principalement les aires d'association, aires souvent considérées comme « muettes » (gyrus suprasylvien ou latéral antérieur du Chat) ne manque pas de susciter l'intérêt en ce qu'elle objective une participation directe de ces territoires aux processus d'intégration sensorielle.

Nous rapportons ici des modifications particulièrement nettes de l'allure de ces réponses secondaires, observées au cours des variations de l'activité corticale spontanée habituellement considérées comme traduisant des oscillations du « degré de vigilance » de la préparation : sur un animal curarisé non anesthésié, on parvient en effet à observer les alternances classiques entre une activité de « sommeil », formée d'ondes amples de fréquence relativement basse (3 à 6 par seconde) et une activité de « veille » consistant en rythmes rapides et de faible amplitude (15 à 20 par seconde); le « réveil cortical », ou « réaction d'activation », passage du premier type de tracé au second, peut être suscité soit par une stimulation périphérique suffisamment intense, soit par une stimulation électrique répétitive du système réticulé ascendant du tronc cérébral ([2]).

En ce qui concerne les réponses spécifiques primaires, les auteurs s'accordent pour reconnaître que l'activation corticale entraîne une certaine diminution de leur amplitude ([3]), ([4]). Au cours de nos expériences, nous avons souvent — mais non toujours — noté de telles modifications. Néanmoins, notre attention a été attirée par les variations beaucoup plus spectaculaires auxquelles étaient sujettes, dans les mêmes conditions, les réponses « secondaires » recueillies en particulier sur les territoires associatifs. Dans le détail, différentes étapes peuvent être isolées, que l'on peut ainsi schématiser :

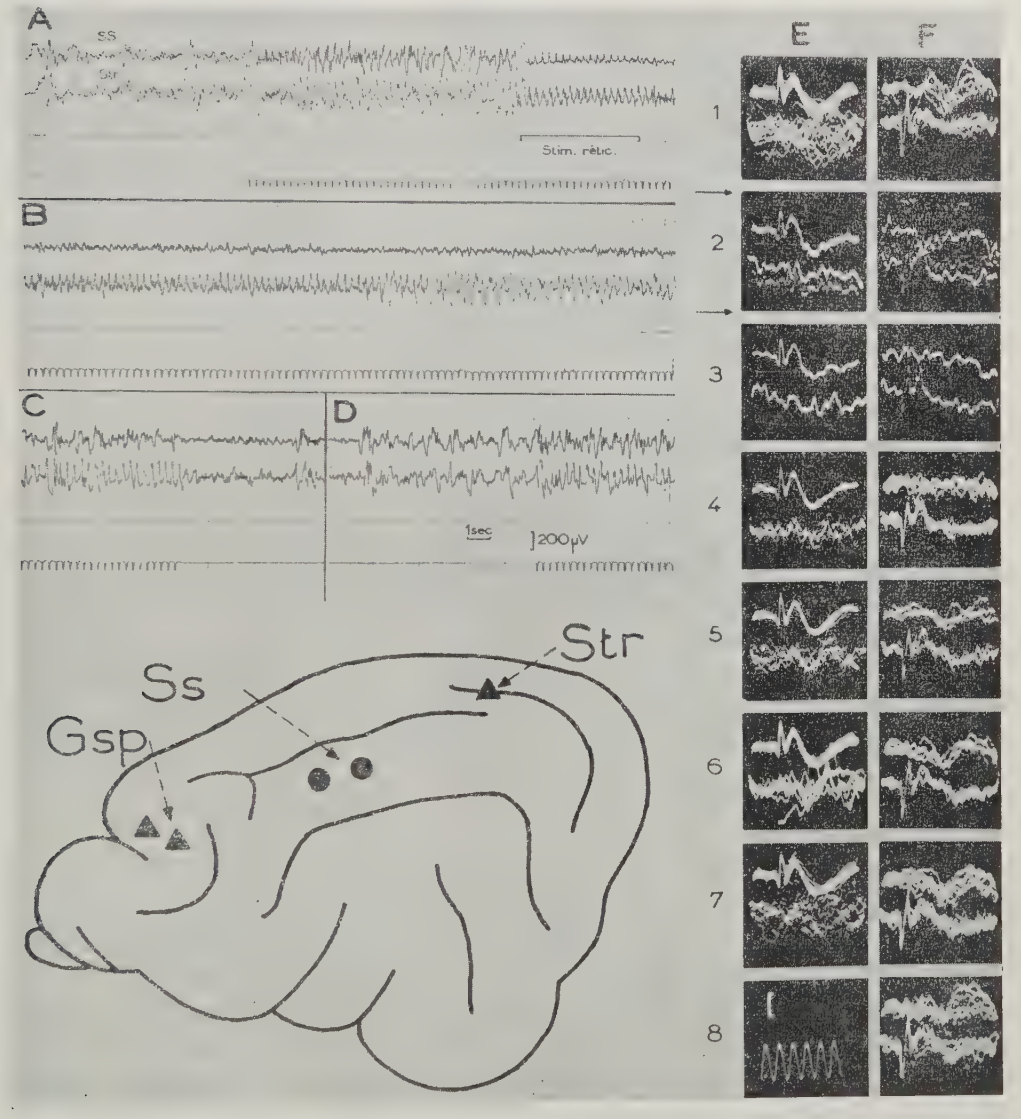
a. L'activation brutale du tracé, déterminée par stimulation électrique de la substance réticulée, s'accompagne toujours d'une disparition pratiquement totale de ces réponses, pour une période liée à la durée de l'état d'activation lui-même (*fig.* B, E_4 et F_4). Cette inhibition — dont le mécanisme reste à élucider — évoque celle observée pour d'autres phénomènes électrocorticaux : activités paroxystiques, réponses « recrutantes », fuseaux spontanés ([2]), ([5]), ([6]).

b. Lorsque le tracé de veille disparaît pour faire place à un rythme cortical plus lent et plus ample, évoluant vers le type hypnique, les réponses secondaires apparaissent à nouveau. Elles atteignent rapidement leur plus grande amplitude, sont très stables et aisément observables (*fig.* A, D, F_4, F_6, F_7).

c. Parfois, une nouvelle évolution se dessine vers un approfondissement du sommeil. Celle-ci, observable dans le tracé spontané par une accentuation notable des rythmes lents, rend à nouveau les phénomènes secondaires peu visibles : il s'agit cette fois non de leur « aplatissement », mais d'un véritable brouillage par les fuseaux spontanés de grande amplitude (*fig.* E_4 et E_7).

Conclusion. — Deux points qui se rattachent au problème, plus général, du rapport entre le degré de vigilance et la configuration des réponses sensorielles corticales, nous paraissent pouvoir être dégagés de ces résultats :

— La variabilité — à laquelle on est enclin à s'attendre — des phénomènes électriques liés à la perception sensorielle, en fonction du degré



Tracés ABCD. Réponses à la stimulation visuelle intermittente. Enregistrement continu à partir de l'aire suprasylvienne associative (SS) et de l'aire visuelle spécifique (Str); A, tracé spontané d'ondes lentes; à la stimulation lumineuse (repérée par signal photoélectrique), réponses rythmiques visibles dans les deux territoires. Stimulation répétitive de la réticulée en fin de A (300 par seconde). Immédiatement après, (B), réponses visuelles disparues en SS, simplement diminuées en Str. D; ultérieurement, rétablissement des rythmes lents spontanés et des réponses visuelles suprasylviennes.

Colonnes E et F : oscillographie de réponses à la stimulation tactile (choc électrique à la patte contralatérale) dans l'aire spécifique réceptrice (GSP) et associative suprasylvienne (SS). Clichés successifs de chaque colonne prélevés à des stades différents d'activation corticale; 1, avant stimulation réticulaire; 2, pendant celle ci; 3 et suivants, au cours de l'évolution ultérieure. Pour chaque cliché (sauf 2 et 3), superposition de plusieurs réponses successives. Dans l'expérience E, dérivation suprasylvienne sur le tracé inférieur; en F, sur le tracé supérieur. *Étalon d'amplitude* : 200 µV; *temps* : 50 c/s.

de vigilance, semble toucher, avec une particulière netteté, les activités « associatives ».

— Pour un certain état électrocortical, intermédiaire entre un tracé de veille et celui d'un sommeil profond, ces phénomènes électrocorticaux secondaires offrent une amplitude optimum. Seule l'expérimentation sur animal libre et non mutilé devrait permettre d'interpréter cet état en termes de comportement; on acquiert néanmoins l'impression qu'un stade de vigilance diffuse réalise la condition la plus favorable pour une large extension d'une incitation périphérique aux territoires corticaux, et qu'aux deux pôles, l'un de l'extrême vigilance, apparenté à la réaction d'orientation de Pavlov, l'autre du sommeil profond, seule serait objectivable la réponse du territoire primaire correspondant à la sphère sensorielle mise en jeu.

(1) P. Buser et P. Borenstein, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 1342.

(2) G. Moruzzi et H. W. Magoun, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 1, 1936, p. 464.

(3) F. Bremer, *Ann. Psychol.*, 51, 1951, p. 115-128.

(4) C. Gauthier, M. Parma et A. Zanchetti, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 8, 1956, p. 237-243.

(5) H. Jasper, R. Naquet et E. E. King, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 7, 1955, p. 99-114.

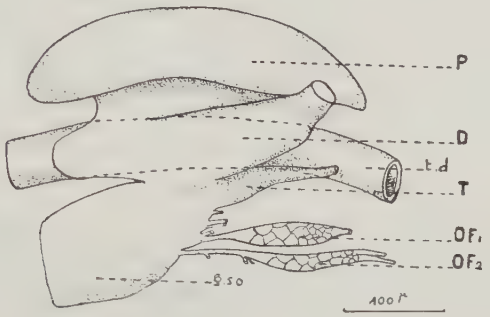
(6) A. Arduini et G. Lairy-Bounes, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 4, 1952, p. 503-512.

HISTOLOGIE. — *Présence d'organes glandulaires céphaliques chez* Scutigerella immaculata *Newport* (*Symphyles*). Note (*) de Mlle **Lisianne Jupeau**, transmise par M. Albert Vandel.

Nos connaissances sur le système endocrinien des Symphyles sont assez sommaires; seul Tiegs (1), en effet, mentionne l'existence de « glandes paracardiales » dans les cellules desquelles il reconnaît des grains de sécrétion en plus ou moins grande quantité. Une étude plus approfondie de l'anatomie de ces animaux s'imposait donc. Nous l'avons pratiquée sur des adultes de *Scutigerella immaculata*, ♂ et ♀ de grande taille, fixés aux liquides de Bouin, de Carnoy et de Halmi, inclus à la celloïdine-paraffine selon Millot (1926) et débités en coupes sériées de 5 μ et de 7,5 μ.

L'examen a révélé l'existence de deux paires d'organes glandulaires, que nous appellerons « organes fusiformes » pour ne pas présumer de leurs fonctions, situées sensiblement l'une au-dessus de l'autre dans la région médioventrale de la tête. Ces organes sont sur le trajet de nerfs issus du ganglion sous-œsophagien, ce dernier étant formé de la réunion des ganglions des trois derniers segments céphaliques et du premier segment du tronc. Il semble d'après l'innervation des organes, leur situation et les données de Tiegs (2) sur le développement embryonnaire de la région céphalique,

qu'ils soient situés dans les segments correspondant aux premières et aux deuxièmes mâchoires. Ils ont la forme d'un cylindre effilé aux extrémités, mesurant de 120 à 140 μ de longueur selon les individus; les organes inférieurs sont plus grêles que les supérieurs et bifides à leur extrémité distale.



P, protocérébron; D, deutocérébron; t. d, tube digestif; T, tritrocérébron; OF_1, « organe fusiforme » supérieur droit; OF_2, « organe fusiforme » inférieur droit; g. s. o, ganglion sous-œsophagien.

Chaque « organe fusiforme » est enveloppé d'une membrane mince qui continue le neurilemme du nerf afférent et renferme quelques noyaux très fortement aplatis. Cette membrane limite un massif cellulaire plein, ne présentant pas de canal excréteur et constitué par deux types de cellules : 1° des cellules petites, groupées dans la portion distale de l'organe; le noyau, arrondi sur coupe, mesure environ 5 μ de diamètre; la chromatine, peu dense est régulièrement répartie et le nucléole, très petit, est décelable seulement par la coloration au vert de méthyle-pyronine; le cytoplasme, plus ou moins abondant, est souvent allongé dans le sens de la plus grande dimension de l'organe; 2° des cellules beaucoup plus grandes que les précédentes, mais beaucoup moins nombreuses, se trouvent groupées dans la région proximale de l'organe; le noyau, mesurant environ 8 μ de diamètre, possède un réseau chromatinien irrégulièrement réparti en surface et un volumineux nucléole; le cytoplasme renferme un ergastoplasme parfois très abondant et des grains de sécrétion plus ou moins abondants et volumineux; ces grains se colorent par le bleu de toluidine de la méthode de Mann-Dominici, l'éosine de la triple coloration de Prenant (variante de Gabe, 1954), la fuchsine-paraldéhyde (Gabe, 1953), l'hématoxyline au fer de Heidenhain et l'hématoxyline chromique après oxydation permanganique selon la méthode de Gomori. Entre les cellules courent des structures filamenteuses qui sont, sans doute, des ramifications du nerf qui traverse l'organe.

Dans l'état actuel de nos connaissances nous pouvons seulement remarquer que ces organes, par leur situation et leur innervation venant du ganglion sous-œsophagien, peuvent être rapprochés des *glandes ventrales*,

présentes chez la plupart des Ptérygotes inférieurs; leur persistance chez l'adulte s'oppose, par contre, à un tel rapprochement, mais cette différence est peut-être moins essentielle si l'on tient compte du fait que la vie adulte des Symphyles est jalonnée de mues accompagnées de croissance. Seules l'expérimentation et l'embryologie de ces organes permettront de les homologuer en toute certitude.

(*) Séance du 25 juin 1956.
(1) *Quart. J. micr. Sc.*, 85, 1945, p. 191-328.
(2) *Ibid.*, 82, 1940, p. 1-225.

BIOLOGIE. — *L'œuf durable d'*Artemia salina *L. : conditions de vie et composition chimique.* Note de M^lle^ **Janine Dutrieu**, présentée par M. Louis Fage.

L'œuf d'*A. salina*, après plusieurs années de conservation à sec, peut donner un nauplius après 3 jours d'immersion dans l'eau de mer : il constitue un matériel de choix pour l'étude du passage de la vie « latente » à la vie active. La présente Note apporte quelques précisions sur les conditions de vie et la composition de cet œuf.

La teneur en eau est très uniforme (8,5 %), qu'on mesure la perte d'eau à l'étuve à 105°, ou simplement, à 20°, dans un exsiccateur à anhydride phosphorique. Cette faible quantité d'eau, libérable par un séjour en atmosphère sèche, n'est donc pas combinée. Elle doit correspondre à la fixation de la vapeur d'eau ambiante dans les conditions hygrométriques moyennes du laboratoire. En 2 jours, en atmosphère saturée, ces œufs, très hygroscopiques, absorbent jusqu'à 70 % de leur poids de vapeur d'eau, en devenant sphériques. La fixation de vapeur est réversible : replacés dans l'exsiccateur à anhydride phosphorique après 3 jours d'hydratation, les œufs reperdent l'eau fixée.

Il peut y avoir également fixation réversible d'eau liquide : retirés de l'eau de mer après une immersion de 48 h, et placés dans l'exsiccateur à anhydride phosphorique, les œufs reperdent l'eau fixée pendant l'immersion. Ce séjour temporaire en eau de mer n'empêche pas un développement ultérieur : l'œuf immergé 2 jours, desséché, puis replacé dans l'eau de mer, donne finalement un nauplius, soit que la formation du nauplius ne débute que tout à la fin de la période d'immersion et soit précédée d'un long temps de latence pendant lequel l'œuf peut emprunter de l'eau réversiblement — soit que la formation du nauplius débute ou continue rapidement dès l'immersion, mais puisse être suspendue par dessiccation à un stade quelconque.

Un exemple de suspension (sans inhibition définitive) de l'embryogenèse :

si les œufs sont immergés d'abord 4 heures dans l'eau distillée, puis transférés dans l'eau de mer, ils ne donnent pas de nauplius : le gonflement initial, trop rapide, a arrêté le déclenchement de l'embryogenèse. Mais ces œufs, séchés de nouveau sous vide à 20°, reperdent leur eau. Après cette déshydratation, si on les transfère à l'eau de mer, ils redeviennent capables de fournir des nauplius : l'inhibition n'était donc que temporaire.

Température critique.—A la pression réduite de 6 cm de mercure, les œufs supportent pendant 24 h une température de 57° et restent fertiles, mais sont tués à 72°. La dénaturation des protides et des lipides se situe donc entre 57 et 72°, à une température critique que les expériences en cours préciseront.

Composition de l'œuf. — Il convient de distinguer la coque, abandonnée à l'éclosion, du contenu de l'œuf, qui donnera le nauplius. 1000 œufs pèsent 4 mg; 1000 coques, 1,3 mg. Le poids de la coque représente donc le tiers environ du poids de l'œuf total, l'embryon et les réserves, les deux tiers restants.

La coque. — Sur la foi de réactions qualitatives, Needham (1) la croyait calcifiée. En fait, l'œuf d'*Artemia* est extrêmement pauvre en calcium (2 mg par gramme d'œuf), localisé surtout dans la coque. Celle-ci est essentiellement organique, contenant 10 % de chitine, 6 % de lipides et surtout des protides. Le pigment brun, extractible seulement par les solutions alcalines, que Needham présumait être un dérivé de l'hémoglobine, n'est certainement pas une porphyrine (il n'a ni le spectre, ni la fluorescence de ces corps). Vert en milieu oxydant, il redevient rouge brun en milieu réducteur.

L'embryon et les réserves. — La composition de l'embryon peut être calculée par différence, en déduisant la composition de la coque de celle de l'œuf total et en tenant compte de l'importance relative de la coque.

Les résultats généraux peuvent être résumés dans le tableau suivant, correspondant à la composition de 1 g d'œufs d'*Artemia*.

Matériel.	Protides.	Lipides.	Glucides totaux.	Extractifs non glucidiques.	Chitine.	Eau.	Indéterminés.
Œufs totaux (1 000 mg) *mesuré*.....	500 mg	105	120 (glycogène 27, extractifs 87, glycoprotéides 6)	93	33	85	64
Coques (333 mg) *mesuré*.....	183	22	15	18	33	0	–
Contenu des œufs (embryons et réserves) 667 mg *calculé par différence*.....	317	83	105	75	0	85	–

Les protides sont le principal constituant embryonnaire (47 à 48 %) du contenu interne de l'œuf. Un travail histochimique récent de Fautrez-Firlefyn (2) indique la diversité qualitative de ces protides (au moins une histone, et un protide basique différent des histones et soluble dans l'acide acétique).

Puis viennent les glucides, exceptionnellement abondants, si l'on compare les œufs d'*Artemia* à ceux d'autres formes. Ils représentent 15 à 16 % du contenu de l'œuf. Le glycogène (4 % seulement) n'est pas la principale réserve et la plus grande partie des glucides appartiennent, sous forme combinée, à la fraction extractible par l'alcool bouillant.

La richesse en protides et en glucides est à mettre en rapport avec la présence d'enzymes protéolytiques et glycolytiques signalée par Urbani et coll. (3), qui doivent intervenir lors du transfert des réserves pendant l'édification du nauplius.

Les lipides ne viennent qu'au troisième rang (12 à 13 % du contenu des œufs). Les phospholipides ne forment qu'une partie assez faible, 15 % environ, des lipides totaux. On y trouve également un mélange de caroténoïdes, extractibles à froid par l'acétone, et ayant un coefficient de partage inégal entre l'éther de pétrole et le méthanol.

L'œuf d'*Artemia* est riche en phosphore (7,5 mg pour 1 g d'œufs). Un cinquième seulement du phosphore (1,5 mg) est localisé dans les coques (surtout phosphoprotéides). Tout le reste est dans l'embryon, qui contient environ 1 % de phosphore (6 mg pour 667 mg). De ces 6 mg, seulement 0,6 correspondent aux phospholipides. Tout le reste (5,4 mg) est du phosphore non lipidique (phosphoprotéides de réserve, acide ribonucléique que les observations histochimiques de Pollister indiquent comme abondant).

En résumé, l'embryon d'*Artemia* en vie latente présente une prépondérance des réserves protidiques et glucidiques sur les lipides, et une grande richesse en phosphore; des travaux en cours sur la composition du nauplius permettront prochainement de déterminer le rendement du transfert des diverses réserves au cours de l'embryogenèse.

(1) *Brit. J. of Exp. Biol.*, 7, 4, 1930, p. 318-348.
(2) *Nature*, 172, 1953, p. 163-164.
(3) *Att. Acad. Naz. Lincei*, 14, 1953, p. 144-149 et 697-701.

BIOPHYSIQUE. — *Sur l'énergie d'activation de la dénaturation par la chaleur de l'isohémagglutinine* $\beta(A_1O)$. Note de M. **Shou-Sin Sung**, présentée par M. Jacques Duclaux.

En utilisant la méthode de numération globulaire de S. Filitti-Wurmser et Y. Jacquot-Armand, on a trouvé pour l'énergie d'activation de la dénaturation par la chaleur de l'isohémagglutinine $\beta(A_1O)$ la valeur de $120\,000 \pm 7\,000$ cal/mol. L'entropie d'activation est de + 280 cal/degré.

Dans le cadre des recherches sur la caractérisation de différentes isohémagglutinines humaines, il est intéressant de connaître l'énergie d'activation du processus de dénaturation de ces substances. J'ai entrepris cette mesure pour une de ces isohémagglutinines, désignée par le symbole $\beta(A_1O)$, qui est présente dans le sérum des individus du génotype A_1O.

La dénaturation évolue suivant une réaction du premier ordre. On a

$$l_n N = l_n N_0 - kt,$$

où k est la constante de vitesse spécifique, N la concentration d'agglutinine à l'instant t et N_0 la concentration initiale. La mesure des N se fait par la

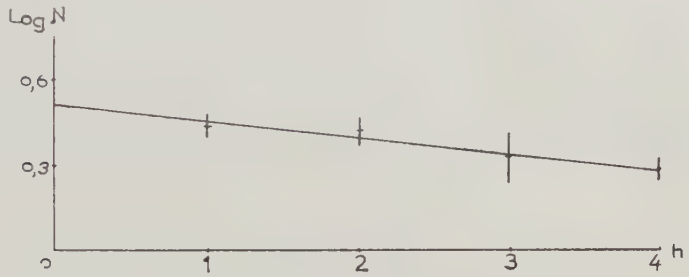


fig 1

méthode de numération globulaire de S. Filitti-Wurmser et Y. Jacquot-Armand (1). Elle est basée sur le fait que la concentration d'isohémagglutinine

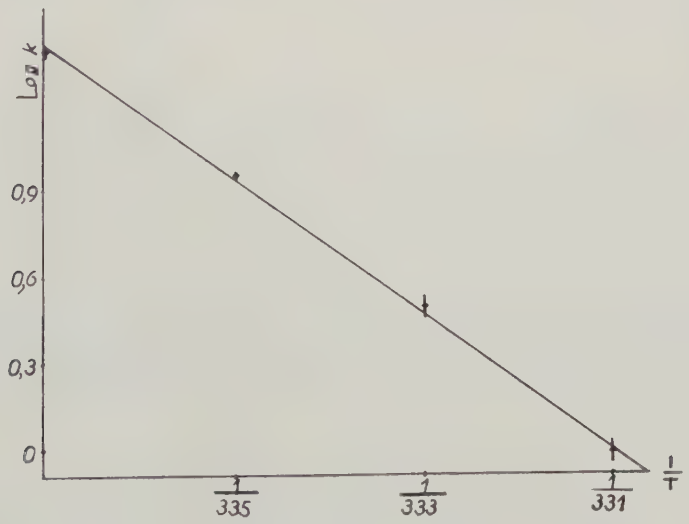


Fig 2

se trouvant dans un sérum est, dans certaines conditions, proportionnelle au nombre maximun d'hématies que ce sérum est capable d'agglutiner. La

précision de cette méthode dépend du nombre d'hématies effectivement comptées et peut atteindre 5 %.

Les mesures ont pu être faites entre 58 et 64° C. Les ampoules contenant les sérums étaient maintenues durant quelques minutes à plusieurs heures dans un thermostat réglé à 0, 1°.

La figure 1 représente la cinétique d'une dénaturation effectuée à 58° C. La figure 2 montre la variation de log k en fonction de 1/T. Les énergies d'activation E pour trois sérums A_1O différents ont été calculées d'après les pentes des droites log k en fonction de 1/T tracées au moyen de la méthode des moindres carrés. On a obtenu les résultats suivants : 120 000, 128 000, 116 000 cal/mol. On a donc pour E la valeur 121 000 $\pm$ 7 000 cal/mol.

A partir de cette valeur, qui est pratiquement égale à celle de la chaleur d'activation ΔH^* on peut, en appliquant la théorie des vitesses absolues, calculer les variations d'énergie libre ΔF^* et d'entropie ΔS^* correspondant à l'activation. K étant la constante de Boltzmann et h celle de Planck, on trouve

$$\Delta F^* = RT \ln \frac{KT}{hk} = 26\,000 \text{ cal/mol},$$

$$\Delta H^* = E - RT = 120\,000 \text{ cal/mol},$$

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^* - \Delta F^*}{T} = 280 \text{ u.entropie}.$$

La valeur du rapport $\Delta H^*/\Delta S^*$ ainsi obtenu, soit 430, est comprise dans les limites des valeurs trouvées pour la dénaturation d'autres protéines.

(1) *Arch. Sc. Physiol.*, 1, 1947, p. 151.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Métabolisme du carbone dans la chimioautotrophie. Cycle d'assimilation de l'anhydride carbonique.* Note de MM. **Gérard Milhaud**, **Jean-Paul Aubert** et M^lle^ **Jacqueline Millet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le schéma de fixation de l'anhydride carbonique dans la chimioautotrophie est identique à celui de l'assimilation chlorophyllienne comme le démontre la répartition de la radioactivité dans les atomes de carbone des composés formés par *Thiobacillus denitrificans* après une courte exposition au $^{14}CO_2$. La nature cyclique de ce schéma est également établie.

Nous avons montré précédemment (1) que l'acide 3-phospho-glycérique est le premier produit stable de l'assimilation de l'anhydride carbonique dans l'autotrophie et établi la présence simultanée de ribulose-di-phosphate, de sédoheptulose-phosphate et de fructose-6-phosphate.

Pour déduire le mécanisme d'incorporation du CO_2, nous avons analysé la radioactivité de chacun des atomes de carbone de l'acide-3-P-glycérique, du

fructose-6-P, du sédoheptulose-P et du ribulose-di-P. D'autre part, nous avons étudié l'influence de la concentration en CO_2 et celle du pouvoir réducteur sur l'importance relative de ces différents intermédiaires.

Techniques. — Les techniques de culture de *Thiobacillus denitrificans*, d'incubation en présence de $^{14}CO_2$ et d'isolement des composés intermédiaires formés ont été décrites précédemment (1).

L'acide glycérique est dégradé selon la méthode à l'acide périodique (2). La radioactivité du fructose est déterminée en combinant les résultats de l'oxydation à l'acide périodique (3), de l'oxydation au périodate de la phénylosazone (4) et de la fermentation alcoolique. Le ribulose et le sédoheptulose sont oxydés à l'acide périodique et leurs phénylosazones au périodate. Ces deux oxydations suffisent à l'analyse du ribulose. Pour le sédoheptulose, le carbone 4 est obtenu par oxydation à l'acide périodique du sédoheptulosane (5). La dialdéhyde résultante est oxydée au brome en diacide (5) dont le sel de calcium est pyrolysé à 500°C, ce qui permet d'analyser la radioactivité du carbone 5.

Résultats. — A. *Répartition de la radioactivité.* — Le tableau ci-dessous rapporte les diverses analyses correspondant à un temps d'incubation de 10 s en présence de $^{14}CO_2$.

Les résultats sont exprimés en pour-cent de la radioactivité totale incorporée dans les composés.

Acide 3-P-*glycérique.*		*Fructose*-6-P.		*Sédoheptulose*-P.		*Ribulose-di*-P.	
C_1	94	C_1	1	C_1	0	C_1	10
C_2	4	C_2	1	C_2	0	C_2	10
C_3	2	C_3	49	C_3	32	C_3	80
		C_4	47	C_4	29	C_4	0
		C_5	1	C_5	39	C_5	0
		C_6	1	C_6	0		
				C_7	0		

B. *Influence de la concentration en anhydride carbonique.* — Nous avons fait varier brusquement la concentration en CO_2, en centrifugeant des bactéries préalablement exposées au $^{14}CO_2$ et en les remettant en suspension dans le milieu habituel dépourvu de CO_2. L'analyse cinétique de la radioactivité incorporée dans l'acide 3-P-glycérique et le ribulose-di-P est rapportée sur la figure 1.

C. *Influence du pouvoir réducteur.* — De la même manière on peut supprimer le pouvoir réducteur en centrifugeant les bactéries puis en les remettant en suspension dans le milieu habituel contenant du $^{14}CO_2$ mais dépourvu de thiosulfate et de nitrate. L'analyse cinétique de la radioactivité incorporée dans l'acide 3-P-glycérique (APG) et le ribulose-di-P (RDP) est rapportée sur la figure 2.

Discussion. — Après 10 s d'exposition au $^{14}CO_2$, le marquage des corps phosphorylés étudiés est suffisamment différencié pour qu'il soit permis de proposer un schéma de formation de ces composés. Le marquage de l'acide-3-

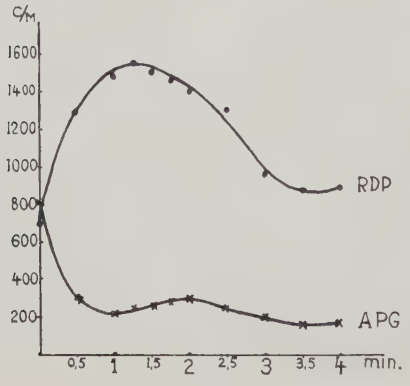


Fig. 1.

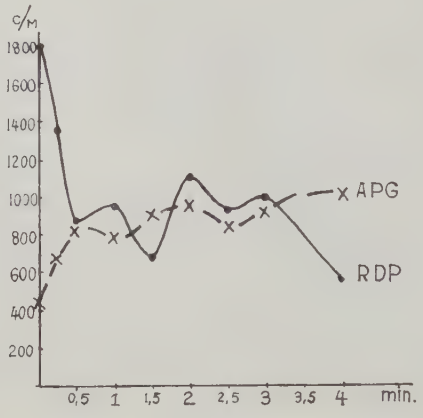


Fig. 2.

P-glycérique dans le seul groupe carboxylique s'accorde avec l'hypothèse d'une carboxylation hydroclastique du ribulose-di-P sous l'effet de la carboxydismutase ([6]).

Le fructose-6-P, dont les carbones 3 et 4 contiennent chacun la moitié de la radioactivité totale du composé, se formerait par condensation de deux fragments en C_3 provenant de l'acide 3-P-glycérique.

On sait d'autre part que la transcétolase ([7]), ([8]) réalise les réactions :

(I) fructose-6-P + glycéraldéhyde-3-P- $\rightleftharpoons$ érythrose-4-P + ribulose-5-P,

(II) sédoheptulose-7-P + glycéraldéhyde-3-P $\rightleftharpoons$ ribose-5-P + ribulose-5-P

et que la transaldolase ([9]) réalise

(III) fructose-6-P + érythrose-4-P $\rightleftharpoons$ sédoheptulose-7-P + glycéraldéhyde-3-P

En partant d'un fructose-6-P du type C—C—C*—C*—C—C—P et du glycéraldéhyde-3-P du type C*—C—C—P, le marquage dans les divers composés est réparti de la façon suivante selon les équations ci-dessus :

(I) C—C—C*—C*—C—C—P + C*—C—C—P
$\rightleftharpoons$ C*—C*—C—C—P + C—C—C*—C—C—P,

(III) C—C—C*—C*—C—C—P + C*—C*—C—C—P
$\rightleftharpoons$ C—C—C*—C*—C*—C—C—P + C*—C—C—P,

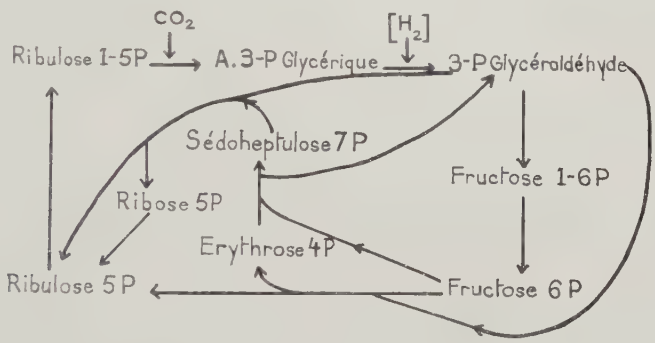
(II) C—C—C*—C*—C*—C—C—P + C*—C—C—P
$\rightleftharpoons$ C*—C*—C*—C—C—P + C—C—C*—C—C—P,

de sorte que le sédoheptulose-7-P formé selon (III) sera du type

C—C—C*—C*—C*—C—C—P et que le ribulose-di-P provenant du ribulose-5-P formé selon les équations (I) et (II) du type P—C*—C*—C***—C—C—P. Les résultats expérimentaux s'accordent parfaitement avec ce mode de marquage.

Enfin l'expérience rapportée sur la figure 1 montre que lorsqu'on supprime le CO_2, l'acide-3P-glycérique diminue, tandis que le ribulose-di-P s'accumule. On voit aussi sur la figure 2 qu'à la suppression du pouvoir réducteur correspond aussitôt une accumulation de l'acide-3-P-glycérique et une diminution du ribulose-di-P. Ceci démontre l'existence d'un cycle reliant le ribulose di-P à l'acide-3-P-glycérique.

Conclusion — Tous ces résultats s'accordent avec le cycle suivant :



Ce schéma qui fut proposé par M. Calvin ([10]) pour expliquer le mécanisme d'assimilation du CO_2 dans la photosynthèse est donc plus général puisqu'il explique aussi l'assimilation du CO_2 dans la chimioautotrophie.

([1]) J. P. Aubert, G. Milhaud et J. Millet, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2059.
([2]) J. A. Bassham, A. A. Benson et M. Calvin, *J. Biol. Chem.*, 185, 1950, p. 781.
([3]) Y. Khouvine et G. Arragon, *Bull. Soc. Chim.*, 8, 1941, p. 676.
([4]) Y. J. Topper et A. B. Hastings, *J. Biol. Chem.*, 179, 1949, p. 1255.
([5]) W. T. Haskins, R. M. Hann et C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2198.
([6]) J. R. Quayle, R. C. Fuller, A. A. Benson et M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3610.
([7]) B. L. Horecker et P. Z. Smyrniotis, *Methods in Enzymology*, 1, 1955, p. 371. Acad. Press New-York.
([8]) G. de la Haba et E. Racker, *Ibid.*, p. 375.
([9]) B. L. Horecker et P. Z. Smyrniotis, *Ibid.*, p. 381.
([10]) *Conférences et Rapports du III^e Congrès international Biochimie. Vaillant-Carmande*, Liège, 1956, p. 211.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Incorporation du ^{32}P dans les acides nucléiques de l'homogénat et des mitochondries de l'épithélioma atypique du Rat.* Note de MM. **Kunio Yagi**, **Serge Tonus** et M^me^ **Yvonne Khouvine**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'incorporation du ^{32}P dans les acides nucléiques de l'épithélioma se fait pendant la respiration et la glycolyse anaérobie et aérobie de l'homogénat et des mitochondries. Dans les expériences de respiration, les activités spécifiques sont plus élevées que dans celles de glycolyse. Discussion de l'interaction entre l'incorporation du ^{32}P et les réactions produisant de l'énergie.

Nous avons déjà montré que ^{32}P est incorporé dans les acides nucléiques des coupes de tissu vivant de l'épithélioma atypique du Rat, en présence de glucose et en aérobiose. Le dinitrophénol inhibe cette incorporation (1). Ces faits laissaient croire que l'incorporation du ^{32}P était liée aux phosphorylations oxydatives. Nous avons cherché, depuis, à mettre en évidence le rôle des phosphorylations dans l'homogénat et les mitochondries de ce tissu cancéreux et nous donnons nos premiers résultats.

On prélève rapidement les tumeurs et on les refroidit immédiatement dans de la glace pilée. On sépare, aussi bien que possible, le tissu nécrosé du tissu cancéreux vivant. On broie ce dernier avec une solution de saccharose 0,25 M, à froid, dans l'homogénéiseur de Potter et l'on sépare les particules par centrifugations fractionnées, selon Schneider et Hogeboom. Nous avons utilisé l'homogénat total et les particules qui sédimentent à 8500 g (fraction de mitochondries). Nous avons étudié, parallèlement, la respiration et la glycolyse anaérobie et aérobie avec le dispositif de Warburg et l'incorporation du ^{32}P dans les acides nucléiques, à 37°C, en respiration et en glycolyse anaérobie et aérobie.

Les milieux utilisés ont la composition suivante :

1° *Pour la glycolyse :* 25 cm³ de solution de CO_3NaH à pH 7,4 contenant 3.10^{-2} M de glucose, 4.10^{-3} M d'hexosediphosphate, 5.10^{-4} M de diphosphopyridine nucléotide, 1.10^{-2} M de Cl_2Mg, 7.10^{-4} M d'ATP, $2{,}5.10^{-2}$ M de ClK, $2{,}5.10^{-2}$ M de FNa, 4.10^{-2} M de nicotinamide et $1{,}5.10^{-3}$ M de CNK. A ce milieu, on ajoute l'homogénat (20 mg d'azote environ) ou les mitochondries (10 mg d'azote environ).

2° *Pour la respiration :* 25 cm³ de tampon « TRIS » (trihydroxyméthylaminométhane) à pH 7,4 contenant 5.10^{-2} M de succinate de potassium, 1.10^{-5} M de cytochrome *c*, 1.10^{-2} M de Cl_2Mg, 7.10^{-4} M d'ATP, $2{,}5.10^{-2}$ M de ClQ et $2{,}5.10^{-2}$ M de FNa. A ce milieu, on ajoute l'homogénat ou les mitochondries, comme ci-dessus.

Pour les expériences d'incorporation, nous ajoutons, dans chaque fiole 250 μC de ^{32}P, sous forme de $^{32}PO_4H_3$, sans entraîneur, provenant du Commissariat

à l'Énergie atomique. On laisse 1 h à 37°C, en agitant. Pour les expériences dans les fioles de Warburg, nous prenons 2,5 cm³ des milieux 1° et 2°.

Après l'incubation, on ajoute un volume égal d'acide trichloracétique à 10 %, froid et on lave le précipité sept fois à 0°C. On délipide et l'on extrait les acides nucléiques par ClNa à 10 %, 1 h à 100°C. On précipite à pH 2 et l'on purifie par cinq à six redissolutions successives en reprécipitations à pH 2. On transforme les acides ribonucléiques (ARN) en nucléotides, quand ils sont en présence d'acides désoxyribonucléiques (ADN). On précipite les ADN et l'on évapore pour obtenir les ribonucléotides. On mesure la radioactivité avec un compteur de Geiger-Muller, type Mesco. On dose le phosphore par la méthode de Briggs, modifiée par Machebœuf-Delsal (²). Nos résultats sont résumés dans le tableau suivant. Ils sont exprimés en coups/mn/μgP et en activités spécifiques par molécule-gramme ou demi-atome-gramme de gaz, rapportées à 1 mg d'azote.

		Glycolyse.					
		Anaérobie.		Aérobie.		Respiration.	
Fraction cellulaire.	Acide nucléique.	Cps.	Cps./G.	Cps.	Cps./G.	Cps.	Cps./R.
Homogénat.....	ARN	41,2	1,7	36,0	1,4	46,0	0,4
	ADN	2,9	0,1	1,6	0,06	2,7	0,03
Mitochondries.....	ARN	245,0	19,7	165,0	23,1	366,0	1,3

Cps., coups/mn/μgP.
Cps./G, Cps./mol CO_2 dégagé/h/mg N.
Cps./R, Cps./1/2 atome O absorbé/h/mg N.

Le tableau montre que l'incorporation est plus grande dans les ARN que dans les ADN, qu'elle est plus grande dans les ARN des mitochondries que dans ceux de l'homogénat et qu'elle est également plus grande dans les expériences de respiration que dans celles de glycolyse.

La glycolyse de la fraction des mitochondries n'est pas négligeable. Cette glycolyse tient-elle à la présence d'une faible quantité de liquide surnageant ou à la nature des mitochondries de l'épithélioma ?

Pour interpréter nos résultats, nous devons nous rappeler que l'action du dinitrophénol (⁴) et la polymérisation enzymatique de l'adénosine diphosphate (³) semblent démontrer que l'incorporation du ^{32}P est déterminée par la présence de liaisons phosphorées riches en énergie. Donc, si l'on suppose : 1° que la synthèse des liaisons riches en énergie est un facteur limitant; 2° que les rapports entre les synthèses de ces liaisons et les processus métaboliques sont les mêmes que dans le foie normal où les rapports P/O sont 2 et 3° que les processus métaboliques de glycolyse anaérobie et aérobie sont semblables, alors, les rapports Cps/G et Cps/R, calculés dans le tableau ci-dessus, devraient être les mêmes. Or, ils sont différents. L'incorporation est plus

faible dans la respiration que dans la glycolyse et, en glycolyse anaérobie, elle est à peu près la même qu'en glycolyse aérobie dans chacun des échantillons.

Ces résultats peuvent s'expliquer par des rapports P/O faibles, comme dans le sarcome de Jansen (4), par exemple, ou bien par des processus métaboliques différents.

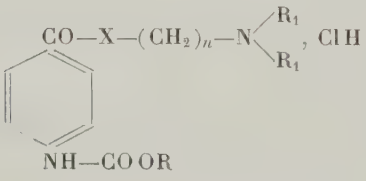
Nous étudions, actuellement, ces processus ainsi que l'incorporation du ^{32}P par les noyaux et le liquide surnageant du tissu vivant de l'épithélioma atypique du Rat.

(1) Y. Khouvine et M. Mortreuil, *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 1954, p. 1534.
(2) M. Macheboeuf et J. Delsal, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **25**, 1943, p. 116.
(3) M. Grunberg-Manago, P. J. Ortiz et S. Ochoa, *Biochim. Biophys. Acta*, **122**, 1955, p. 907.
(4) H. G. William-Asham et E. P. Kennedy, *Canc. Res.*, **12**, 1952, p. 415.

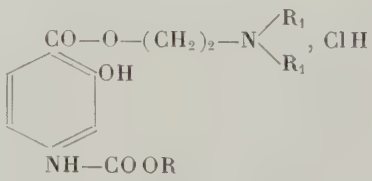
PHARMACOLOGIE. — *Constitution chimique et activité anesthésique locale.* Note (*) de MM. **René Giudicelli, Pierre Chabrier** et **Henry Najer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Comme dans le cas des dérivés de l'acide *p*-aminobenzoïque (P. A. B.) précédemment étudiés (type I), la carbamoylation des dérivés de l'acide *p*-aminosalicylique (P.A.S.) exalte l'action anesthésique locale de surface. L'hydroxyle phénolique en —2 n'influence pas profondément cette propriété mais diminue constamment la toxicité.

Nous avons précédemment décrit (1), (2), (3) la préparation et les propriétés anesthésiques locales de surface de divers dérivés carbamoylés de l'acide para-aminobenzoïque, de formule générale (I)



(I)



(II)

dans laquelle

X=—O—, —NH—;

$-N\begin{matrix}R_1\\R_1\end{matrix}$ = diéthylamino, dibutylamino, morpholino;

R, alcoyle contenant 1 à 8 atomes de carbone, ou aralcoyle;

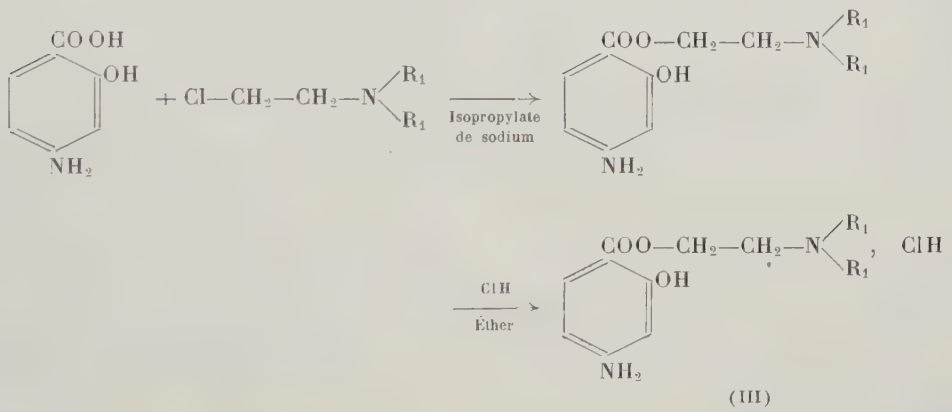
n, 2 ou 3.

Dans le présent travail, nous étudions les dérivés de l'acide para-amino-salicylique de formule générale (II) dans laquelle :

$-N\begin{matrix}R_1\\R_1\end{matrix}$ = diéthylamino ou morpholino; R, alcoyle contenant 1 à 10 atomes de carbone.

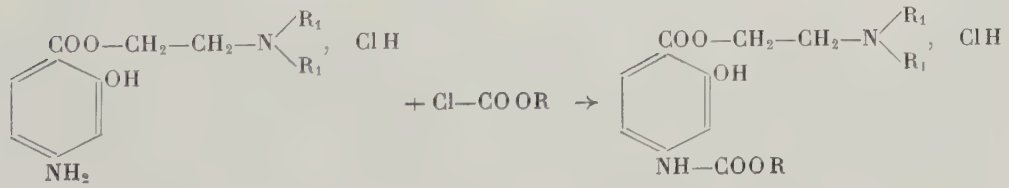
La synthèse des chlorhydrates des (carboalcoxy-amino)-4 hydroxy-2 benzoates de tertioaminoéthyle (II) s'effectue en deux étapes :

1° Préparation des chlorhydrates de amino-4 hydroxy-2 benzoates de β-tertioaminoéthyle (III) selon la méthode de Grimme et Schmitz (4), en faisant agir, dans un premier temps, le chlorure de tertioaminoéthyle sur l'acide amino-4 hydroxy-2 benzoïque dissous dans l'alcool isopropylique en présence d'isopropylate de sodium et, dans un second temps, en dissolvant l'ester basique ainsi obtenu dans l'éther anhydre et en faisant passer dans cette solution un courant d'acide chlorhydrique gazeux.



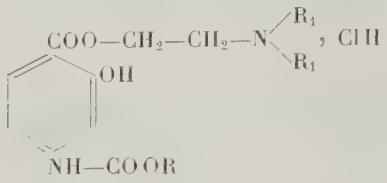
(III)

2° Carbamoylation des chlorhydrates d'amino-4 hydroxy-2 benzoates de tertioaminoéthyle par action d'un chloroformiate d'alcoyle ou d'aralcoyle en milieu aqueux.



Le tableau ci-dessous indique, pour chacun des composés nouveaux préparés : le point de fusion; la toxicité (DL 50) ou dose léthale 50 % par voie intra-veineuse chez la souris blanche; l'activité anesthésique locale de surface

mesurée par la méthode de Régnier ([5]) et exprimée comparativement à celle du chlorhydrate de cocaïne considérée comme égale à 1.



	Diéthylamino.			Morpholino.		
R.	F (*) (°C).	DL 50 (**).	Activité.	F (*) (°C).	DL 50 (**).	Activité.
CH_3	216	0,057	< 0,1	251	0,18	<0,1
C_2H_5	160	0,04	1,5	210	0,125	0,1
C_3H_7n	163	0,035	5	196	0,075	0,1
C_4H_9n	173	0,0225	5	190	0,0575	1
$C_5H_{11}n$	152	0,0175	7,5	192	0,04	3
$C_6H_{13}n$	152	0,015	8	192	Solubilité insuffisante	Solubilité insuffisante
$C_7H_{15}n$	144	0,015	10	196	»	»
$C_8H_{17}n$	130	0,01	0,2	–	–	–
$C_{10}H_{21}n$	125	0,035	<0,2	–	–	–
$C_6H_5—CH_2$	196	0,0375	1	219	Solubilité insuffisante	Solubilité insuffisante
Chlorhydrates de amino-4 hydroxy-2 benzoates de tertio-aminoéthyle (formule III)	154	0,085	0,2–0,3	259	0,21	<0,02

(*) Point de fusion (en °C) instantanée pris au bloc Maquenne.

(**) Déterminée, chez la souris blanche, par la méthode Kaerber et Behrens, et exprimée en gramme par kilogramme.

Si l'on compare ces résultats à ceux que nous avons précédemment obtenus avec les dérivés correspondants de l'acide para-aminobenzoïque ([1]), ([2]), ([3]) on observe que :

1° La carbamoylation exalte le plus souvent, ici encore, l'activité anesthésique locale de surface des chlorhydrates de amino-4.hydroxy-2 benzoates de tertioaminoéthyle, eux-mêmes doués déjà de cette propriété.

2° L'activité croît progressivement à mesure qu'augmente le nombre d'atomes de carbone du radical R. Elle passe par un maximum dans le cas des

dérivés diéthylamino lorsque ce nombre est égal à 7 puis diminue très rapidement lorsque R continue à croître, comme on l'avait déjà observé dans le cas des dérivés carbamoylés de la procaïne. De plus pour $R = C_7H_{15}$ l'activité des dérivés de l'acide *p*-amino salicylique (P. A. S.) est du même ordre de grandeur que celle des dérivés de l'acide *p*-amino benzoïque (P. A. B.). Il n'est pas possible de conclure en ce qui concerne les dérivés morpholino, ceux-ci étant trop peu solubles dans l'eau lorsque le nombre d'atomes de carbone de R est supérieur à 5.

3° La nature de $-N\begin{matrix}R_1\\R_1\end{matrix}$ exerce, dans le cas des dérivés du P. A. S. une influence du même sens que pour les dérivés du P. A. B.; les dérivés morpholino sont moins actifs que les dérivés diéthylamino.

4° A radical $N\begin{matrix}R_1\\R_1\end{matrix}$ identique, les dérivés du P. A. S. possèdent, pour une même valeur de R, une activité peu différente de celle des dérivés du P. A. B. mais les dérivés du P. A. S. se caractérisent par une toxicité nettement plus faible que celle des dérivés correspondants du P. A. B.

En conclusion, la présence d'une fonction phénol en ortho par rapport à la fonction esther n'affecte pas profondément, dans les séries étudiées, l'activité anesthésique locale de surface mais abaisse la toxicité.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1440.

(2) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1884.

(3) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 1189.

(4) *Ber.*, 84, 1951, p. 734.

(5) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 558 et *Thèse doctorat Médecine*, Paris, 1929.

MICROBIOLOGIE. — *Acide pantothénique et immunité antistaphylococcique.* Note de M. **Rémy Richou**, présentée par M. Gaston Ramon.

Dès l'avènement de la sérothérapie, de nombreuses tentatives ont été effectuées, dans le but d'augmenter ou de faire remonter le titre antitoxique des sérums. Rappelons les expériences anciennes de Salomonsen et Madsen avec la pilocarpine; celles de Walbum avec les injections intraveineuses de sels métalliques, tel le chlorure de manganèse; de Penfeld avec les réinjections d'hématies de cheval hyperimmunisé, de Sordelli et Renaux avec des doses énormes d'antigène, etc. Toutes sont restées négatives.

Toujours dans le même but, de nouveaux produits ont été essayés depuis par de nombreux chercheurs, mais sans plus de succès.

Au cours de ces dernières années C. Tripodo (1), Ludovici (2), J. Meyer, J. Malgras et J. Ponnelle (3), etc. ont attiré l'attention sur l'importance de l'acide pantothénique dans la production des anticorps.

Tout récemment, J. Meyer, J. Malgras et J. Ponnelle (4) constataient que l'injection associée de vitamine B_5 et de vaccin T. A. B. si elle n'augmentait pas sensiblement la production d'anticorps, par contre prolongeait et stabilisait considérablement le taux des anticorps spécifiques dans l'organisme immunisé, confirmant ainsi les travaux de G. Ginuschi et collaborateurs (5) qui ont montré que la déficience d'un organisme en acide pantothénique diminue nettement sa faculté de former des anticorps (hémagglutinines, agglutinines bactériennes, etc.).

Pour notre part, nous avons étudié l'influence de l'acide pantothénique sur la production de l'antitoxine staphylococcique chez des lapins dépourvus d'immunité antistaphylococcique naturelle.

Dans un premier essai, six lapins d'un poids moyen de 2 kg, ont reçu, à 5 jours d'intervalle, 1, 2 et 4 cm^3 d'une anatoxine staphylococcique titrant 10 unités antigènes au centimètre cube. Six autres lapins ont été immunisés dans les mêmes conditions, mais ont reçu en outre, au cours de l'immunisation, 12 injections de chacune 10 mg de pantothénate de calcium.

Le titrage de l'antitoxine staphylococcique, effectué 7 jours après la dernière injection d'anatoxine, dans le mélange des sérums de chaque série de lapins, a donné les résultats suivants :

Lapins ayant reçu l'anatoxine seule : + 7 — 10 unités.

Lapins ayant reçu anatoxine + pantothénate : 10 unités,

c'est-à-dire des *chiffres équivalents*, si l'on tient compte des différences individuelles sur lesquelles nous avons, avec G. Ramon, attiré maintes fois l'attention.

Dans un deuxième essai, nous avons non seulement étudié le degré d'immunité obtenue chez des lapins recevant l'anatoxine staphylococcique seule ou associée au pantothénate de calcium, mais aussi la rapidité d'apparition, la durée de cette immunité et l'influence d'une injection de rappel d'anatoxine.

Six lapins ont reçu, à 5 jours d'intervalle, 0,5, 1 et 1,5 cm^3 d'une anatoxine staphylococcique, choisie pour son faible pouvoir immunisant et titrant 5 unités antigènes au centimètre cube. Douze autres lapins ont été immunisés dans les mêmes conditions, mais ont reçu, en outre, au cours de l'immunisation, 12 injections de pantothénate de calcium, de telle façon que six d'entre eux reçoivent à chaque injection, 5 mg et les six autres 10 mg de pantothénate par kilogramme de poids vif. Tous les animaux ont été saignés 5 jours après la deuxième injection, 7, 28 et 67 jours après la troisième et 8 jours après une injection de rappel de 2 cm^3 effectuée

71 jours après la troisième injection. Le titrage de l'antitoxine staphylococcique a été effectué, par la méthode hémolytique, dans le mélange des sérums de chaque série de lapin.

Le tableau ci-dessous rend compte des résultats obtenus :

Mode d'immunisation.	Antitoxine staphylococcique (en unités). 1re saignée.	2e saignée.	3e saignée.	4e saignée.	5e saignée.
I. Anatoxine seule.....	+ 1 —2	+ 2 —3	+ 1 —2	+ 1—2	+15 —20
II. Anatoxine + pantothénate (5 mg/kg).....	+ 1 —2	+ 2 —3	+0,5—1	0,5	+10 —15
III. Anatoxine + pantothénate (10 mg/kg).....	+0,5—1	+0,5—1	+0,5—1	+0,2—0,5	+10 —15

Il apparaît, à l'examen de ce tableau, que les injections de pantothénate n'ont — quelle que soit la dose de pantothénate utilisée — nullement favorisé le développement de l'antitoxine staphylococcique. D'autre part, le taux de l'immunité ne s'est pas maintenu plus élevé chez les lapins ayant reçu du pantothénate que chez ceux immunisés avec l'anatoxine staphylococcique seule.

A la suite de l'injection de rappel, les lapins immunisés primitivement avec l'anatoxine seule ont montré une réactivité aussi marquée que ceux ayant bénéficié, en même temps, de l'action du pantothénate.

Les injections de pantothénate se montrent donc incapables, dans les conditions de nos essais, d'agir sur le développement et la stabilisation des antitoxines.

Il est hors de doute que, jusqu'ici, *seules les substances adjuvantes et stimulantes de l'immunité*, mises en évidence par G. Ramon (6), en 1925, et ajoutées à l'antigène, *permettent d'obtenir une meilleure immunisation antitoxique en raison des phénomènes inflammatoires qu'elles entraînent au point d'injection de l'antigène.*

Cette méthode immunologique, dite des substances adjuvantes et stimulantes de l'immunité, n'a cessé de se développer depuis trente années, ainsi qu'en témoignent les nombreuses publications qui lui sont consacrées, notamment par G. Ramon et ses collaborateurs (7).

(1) *Boll. Ist. Seroter. Milan*, **29**, 1950, p. 461.

(2) *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, **76**, 1951, p. 670.

(3) *Revue d'Immunologie*, **19**, 1955, p. 337 et 414.

(4) *Revue d'Immunologie*, **20**, 1956, p. 55.

(5) G. Ginuschi, A. Pidereza, I. Sucro et F. Sonce, *Exp. Med. and Surgery*, New-York, **12**, 1954, p. 430.

(6) *Bull. Soc. Centr. Méd. Vétér.*, 101, 1925, p. 348.

(7) *Voir*, par exemple, G. Ramon, E. Lemétayer et R. Richou, *Revue d'Immunologie*, 3, 1937, p. 202; G. Ramon, *Bull. Acad. Vétér.*, 15, 1942, p. 29; 1955, n° 8, p. 337.

A 15 h 35 l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Après discussion, l'Académie des sciences adopte les suggestions suivantes du Comité consultatif du Langage scientifique :

1. L'expression « exemple contraire » doit être utilisé en mathématique notamment au lieu de « contre-exemple » traduction erronée du terme « gegenbeispiel » pour désigner un exemple choisi afin de montrer que l'affirmation contenue dans une proposition générale est inexacte.

2. L'emploi des termes « programmer », « programmation », utilisés dans la préparation des expériences ou calculs mécaniques est déconseillé.

3. Le verbe « positionner » et ses dérivés utilisés pour préciser les conditions de certains réglages ne doivent pas être acceptés.

4. L'introduction du mot « automation » est désaprouvée. On doit suivant le cas utiliser les termes « automatique » ou « automatisation ».

5. L'emploi du terme « cybernétique » doit être limité à la science des mécanismes régulateurs et servomécanismes, tandis que « télétechnique » comprendrait tout ce qui relève de la technique des télécommunications et de la théorie de l'information.

6. Le terme « occurrence » ne doit pas être utilisé en français avec le sens anglais de « trouvaille ».

7. Le sens des termes « radiation » et « rayonnement » doit être distingué : la radiation désignant l'action d'émettre le rayonnement. Toutefois on pourra continuer de désigner en métrologie par le terme de radiation un rayonnement d'une largeur spectrale très étroite.

8. Le terme « corrodabilité » désigne la qualité de ce qui subit la corrosion, la « corrosiveté » étant la qualité de l'agent de corrosion.

9 L'emploi en chimie générale et en chimie analytique des termes « complexer », « complexage », « complexion », « complexation », « décomplexation » est accepté.

10. Le comité recommande l'emploi de l'expression « charriage sur relief » pour équivalent de « relief-überschiebung » signifiant « charriage sur une surface pourvue de relief ou antérieurement sculptée par l'érosion ».

11. Le terme « orogène » ne doit pas être utilisé avec le sens de « région où se produisent des phénomènes conduisant à la formation ultérieure de chaînes de montagnes ». On doit dire suivant le cas soit « zone orogénique », soit « édifice orogénique ».

12. L'introduction du terme « tectogène » transposition du mot allemand « tektogen » est écartée.

13. Le comité décide de conserver l'orthographe acceptée en français avec un *h* du mot thalweg (Talweg en allemand).

14. Le comité recommande pour équivalent en génétique de « back-cross » le mot « rétrocroisement ».

15. Le mot « stress » utilisé en physiologie doit être remplacé par « agression » qui est son sens exact.

16. Afin d'éviter des confusions, le comité décide d'orthographier avec un double *t* le mot « ratte », femelle du rat.

17. L'emploi du terme « collecteur » pour désigner une personne qui ramasse ou rassemble avec discernement en vue de collections ou d'études scientifiques est accepté.

18. Le comité rappelle que la soudure entre l'*o* et le *e* dans la double lettre œ est une obligation malgré la non-existence de ce caractère sur certaines machines à écrire. La liaison des lettres æ et œ dans les noms scientifiques latins est une obligation.

La séance est levée à 16 h 10 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1956.

Université de Paris. Les Conférences du Palais de la Découverte. Série A, n° 220 : *Pierre Curie dans son laboratoire*, par Albert Laborde, n° 221 : *Les bases physiologiques de la conscience*, par André Soulairac, Paris, 1956; 2 fasc. 18,5 cm.

Actualités scientifiques et industrielles, 1942. Expéditions polaires françaises. Émissions Paul-Émile Victor. VIII. *Les Thécamœbiens de l'Eqe* (Groenland), par L. Decloître. Paris, Hermann, 1956; 1 vol. 25 cm.

Expéditions polaires françaises. Mission Paul-Émile Victor. *Terre Adélie-Groendland*, 1947-1955. *Rapports d'activités*. Paris, Arthaud, 1956; 1 fasc. 27 cm.

— Id. Expéditions arctiques. *Résultats techniques*, n° G. 1. *Groenland*, 1948-1953. *Transports par téléphérique*, par Robert Chauchon, n° G. III. *Terre Adélie*, 1950-1952. *Constructions*, par Yves Vallette, Jacques Dubois. *Résultats scientifiques*, n° NS. III.3. *Étalonnage des gravimètres sur les bases pendulaires européennes. Base française Paris-Toulouse*, par Jean Martin. 2e édition. Paris, 1955; 3 fasc. 26,5 cm.

— Id. *Résultats scientifiques*, n° S. II.4. *Terre Adélie*, 1952. *Éléments d'étude de la glace de mer dans l'archipel de Pointe Géologie*, par Jean Rivolier, Jackie Duhamel, 1956; n° S. V. *Les observation météorologiques de Pointe Géologie en Terre Adélie*, 66° 40′ S-140° 01′ E. *Altitude* 14 m. *Conditions atmosphériques en surface et en altitude du* 18 *février au* 30 *décembre* 1952. *Relevés quotidiens et moyennes*, par Georges Lépineux, 1955, n° N. V. *Les observations météorologiques de la Station française du Groenland*, 70° 55′ 03″ N-40° 38′ 22″ W. *Altitude* 2 993 m. *Conditions atmosphériques en surface du* 21 *juin* 1950 *au* 15 *août* 1951. Fasc. I. *Relevés quotidiens*, Paris, 1956; 3 fasc. 31 cm.

Froid et altitude dans leurs rapports avec l'alimentation, par Jean Rivolier, in *Annales de la nutrition et de l'alimentation*, vol. IX, n° 3, 1955; 1 fasc. 23,5 cm.

Sur la précision des tables de Damrel pour la correction luni-solaire des mesures gravimétriques, par P. Stahl, in *Annales de l'Université*, deuxième série, n° 5, 1954; 1 feuille 25 cm.

Les températures des eaux de l'Eqe (*Groenland occidental*), par André Cailleux, Gérard Taylor, in *Publication de l'Association internationale d'hydrologie*, Rome; 1 fasc. 26 cm.

Deux chironomides nouveaux du Groendland, par M. Goetghebuer, in *Bulletin de l'Association philomatique d'Alsace et de Lorraine*. Tome IX, fasc. 3; 1 feuille 21 cm.

La biologie des manchots de l'Antarctique, par William J. P. Sladen, Jean Sapin-Jaloustre, Jean Prévost et François Bourlière, in *Acta XI Congressus internationalis Ornithologici;* 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)